



TITLE:

沿岸域におけるダイオキシン類挙動のモデル化とリスク削減効果の分析に関する研究( Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

志々目, 友博

---

CITATION:

志々目, 友博. 沿岸域におけるダイオキシン類挙動のモデル化とリスク削減効果の分析に関する研究. 京都大学, 2007, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2007-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r12034>

RIGHT:

沿岸域におけるダイオキシン類挙動のモデル化とリスク削減  
効果の分析に関する研究

平成18年12月

志々目友博

沿岸域におけるダイオキシン類挙動のモデル化とリスク削減  
効果の分析に関する研究

平成18年12月

志々目友博

## 目 次

序論 本研究の背景, 目的および概要 .....	1
序.1 本研究の背景	1
序.1.1 未然防止原則と予防原則	
序.1.2 複数の媒体の統合的な管理の必要性	
序.2 本研究の目的と概要	6
序.2.1 本研究の目的	
序.2.2 本研究の手順	
序.2.3 本研究の概要	
第1章 ダイオキシン類の環境濃度等の現状と排出削減対策 .....	15
1.1 ダイオキシン類の環境中の濃度等の現状	15
1.1.1 全国のダイオキシン類環境監視	
1.1.2 東京湾底質のダイオキシン類濃度	
1.1.3 底質中のダイオキシン類濃度に基づく発生源推定	
1.1.4 東京湾の魚介類中のダイオキシン類濃度	
1.1.5 東京湾底生性サメ類の肝臓中のダイオキシン類の調査	
1.2 PCB およびダイオキシン類の排出削減対策の経緯	28
1.2.1 ダイオキシン類に関する環境基準	
1.2.2 ダイオキシン類排出削減対策	
1.2.3 コプラナー PCB 対策	
1.2.4 ダイオキシン類底質汚染対策の経緯	
1.2.5 PCB およびダイオキシン類対策の国際的な取り組み	
1.3 まとめ	33
第2章 沿岸域におけるダイオキシン類の挙動のモデル化等に関する既往研究 .....	37
2.1 底質中におけるダイオキシン類等のピーク濃度発生時期	37
2.2 沿岸域底質中の化学物質の挙動に関するモデル	41
2.2.1 底質内の完全混合モデル	



2.2.2	底質中拡散過程のモデル化	
2.2.3	逆問題として海水中を沈降する物質中濃度を推定する手法	
2.3	環境中化学物質挙動モデル	52
2.4	ダイオキシン類の水生生物への蓄積等に関する研究	56
2.4.1	生物への蓄積過程のモデル化	
2.4.2	底質等における OCDD の選択的な蓄積	
2.4.3	生物蓄積に関する重要な経路等	
2.5	ダイオキシン類の分解に関する研究	63
2.6	まとめ	65
 <b>第3章 底質表層の混合層を仮定した底質中におけるCs<sup>137</sup>濃度分布のモデル化</b>		74
3.1	東京湾のコアサンプリング調査の概要	74
3.2	底質の平均堆積速度の算定	76
3.3	底質における化学物質の蓄積過程のモデル	78
3.3.1	基礎方程式	
3.4	計算の前提条件および計算結果	80
3.5	今後の課題	83
3.6	まとめ	83
 <b>第4章 底質中移流・拡散モデルによる底質中のダイオキシン, フラン, コプラナー PCB濃度分布のモデル化</b>		86
4.1	底質中の移流・拡散モデル	86
4.1.1	基礎式	
4.1.2	計算の前提条件	
4.2	インパクトマトリックスを活用したモデル	90
4.2.1	逆問題として海水中を沈降する物質中濃度を求める手法	
4.2.2	計算結果	
4.2.3	インパクトマトリックスを活用した海水中を沈降する物質中の濃度の推定	
4.3	まとめ	107
 <b>第5章 東京湾関連流域内において発生するコプラナーPCBの経年的な排出量 の推定</b>		110

5.1	コンパートメントモデル	110
5.1.1	コンパートメントモデルの概要	
5.1.2	CoZMo-POP モデル	
5.1.3	コンパートメントモデルのパラメーター等	
5.2	計算結果	119
5.2.1	コプラナー PCB 排出量推定	
5.2.2	淡水経路でコプラナー PCB が排出される場合の推定結果	
5.2.3	測定地点の違いによる推定結果の誤差	
5.3	コンパートメントモデルの適用に関する課題等	125
5.4	まとめ	127
第6章	底質中コプラナーPCB濃度の経年変化に基づいたダイオキシン類摂取量変化の推定	131
6.1	ダイオキシン類に関する耐容一日摂取量 (TDI)	131
6.1.1	TDI の設定状況	
6.1.2	ダイオキシン類の一日あたりの摂取量	
6.2	ダイオキシン類と PCB の削減対策	134
6.3	対策を講じた場合のダイオキシン類摂取量の低減効果の定量的な把握方法	134
6.3.1	BSAF を基礎とした魚介類中のコプラナー PCB 濃度の経年変化の推定	
6.3.1.1	生物相-底質濃縮係数 (BSAF) による魚介類中のコプラナー PCB 濃度の推定	
6.3.1.2	魚介類中のコプラナー PCB 濃度に関する推定値と実測値の比較	
6.4	東京湾関連流域住民のダイオキシン類摂取量の推定	137
6.4.1	推定の基本的な考え方	
6.4.2	推定結果とその評価	
6.5	PCB 特措法によるコプラナー PCB の排出削減量等を考慮した沿岸域住民のダイオキシン類摂取量に関するリスク削減効果の推定	141
6.5.1	推定方法の概要	
6.5.2	コプラナー PCB 排出量削減シナリオ	
6.5.3	一日あたりのダイオキシン類摂取量の推定	
6.6	環境中のダイオキシン類の移動量に関する検証	145
6.7	今後の課題	148

6.8	まとめ	150
<b>第7章</b>	<b>本研究成果を踏まえた環境管理への活用方策等</b>	<b>154</b>
7.1	ダイオキシン類摂取量推移の不確実性を踏まえた順応的な対応	154
7.2	新規化学物質管理政策等への活用	156
7.3	工場・事業場の化学物質管理対策への活用	157
7.4	東アジア地域における化学物質管理への活用	159
7.5	まとめ	160
<b>第8章</b>	<b>結 論</b>	<b>162</b>
(附録)		
附録 1	予防原則に関する国際的な動向 (序論関連)	168
附録 2	東京湾 COD に係る環境基準類型 (第 1 章関連)	171
附録 3	コアサンプリング調査について (第 3 章関連)	172
附録 4	St-B 地点および St-D 地点のコアサンプル分析結果 (第 3 章および第 4 章関連)	175
附録 5	St-B 地点における堆積速度の計算 (第 3 章関連)	176
附録 6	St-D 地点における堆積速度の計算 (第 3 章関連)	178
附録 7	St-B 地点における Cs <sup>137</sup> 濃度および Pb <sup>210</sup> 濃度の再現状況 (第 4 章関連)	181
附録 8	コンパートメントモデルのパラメーター (第 5 章関連)	182
附録 9	PCB#105 および PCB#77 の大気環境への排出量の推定値等 (第 5 章関連)	187
附録 10	東京湾魚介類中のダイオキシン類濃度 (第 6 章関連)	189
附録 11	St-D 地点における底質鉛直方向の異性体毎コプラナー PCB 濃度分布 (第 6 章関連)	191
附録 12	全国ダイオキシン類の一日摂取量 (第 6 章関連)	192
<b>発表論文一覧</b>		<b>193</b>
<b>謝辞</b>		

## 序論 本研究の背景, 目的および概要

### 序.1 本研究の背景

わが国の戦後の公害問題の発生を振り返ると、急速な工業化により有害物質が大気・水・土壌に排出され、公害患者が発生するなど重篤な被害が発生した。このような問題には、化学物質の安全性、環境への影響等に関する知識が十分でない状況で、大量の化学物質が集中的に生産・消費されてきたという背景がある。たとえば、PCB については、電気絶縁性のため絶縁油として変圧器およびコンデンサーなどに極めて広く利用され、また、熱媒体としての利用率も高く、加熱を必要とするプロセスでも広く用いられた<sup>1)</sup>。しかし、1968～69 年にかけて北九州を中心として PCB 混入食用油による中毒事件（カネミ油症）が発生したことなどを契機として PCB の汚染が全国的に進行していることが確認され、1972 年に PCB の生産が禁止された経緯がある。

化学物質による環境問題は、化学物質の安全性や環境影響を事前に把握し、未然防止対策を講じることが基本になる。特に、PCB やダイオキシン類（ダイオキシン、フラン、コプラナー PCB）等の化学物質については、窒素酸化物等の大気汚染物質や化学的酸素要求量（COD）等の水質汚濁物質とは異なり、化学物質が製造され、消費され、その後廃棄されるまでの過程で環境中へ排出される特性があり、かつ、難分解性、蓄積性、長期毒性を有することから、食物連鎖を通じて、人体に蓄積し、次第に人々の健康を害することになることから、長期的な慢性毒性が問題になる。発生源についてみても、たとえばダイオキシン類は、除草剤、木材防腐剤、殺菌剤等として多量に使用されている 3 塩化フェノール、5 塩化フェノール、クロルニトルフェン（CNP）製品の製造段階副生成物として製品に含まれるほか、PCB を使用した製品の熱反応や廃棄物の燃焼、紙パルプ製造、アルミニウムの精錬工程などからも発生することが指摘されていることから、環境への排出を抑制するため、複数の規制等を組み合わせてコントロールする必要がある。

このため、いわゆるエンド・オブ・パイプの排水規制等のみならず、生産段階の規制等も導入され、製造、消費、廃棄の様々な段階における環境中への排出を抑制する仕組みが導入されている。さらに、負の遺産である PCB 廃棄物等の処理の推進を図る制度も施行されており、未然防止対策から事後の対応まで含めた複数の制度により環境への負荷が軽減される仕組みが導入されている。

化学物質の管理のポイントとしては、未然防止原則・予防原則および複数のメディアを対象とした管理の必要性が挙げられる。

### 序.1.1 未然防止原則と予防原則

環境への影響について、それが発生してから対応するのではなく、未然に防止すべきであるというのが未然防止原則である。つまり、ひとたび環境問題が発生した場合、完全に元通りにすることは困難である。また、環境影響が発生することを未然に防止する方が、一般的にコストが掛からない<sup>2)</sup>。

たとえば、PCB の場合も 1970 年代初めに事実上生産および輸入が中止されたが、それまでに製造または輸入された PCB の一部は環境中に放出され、現在に至るまで、公共用水域の底質中で検出されるなど、長期に亘って影響が継続することが確認されている。また、使用されずに保管されている PCB についても毎年一定の割合で紛失していることが確認されており、ストックパイルとなっている PCB が新たに環境中へ放出されるなど、二次的な汚染が発生することが懸念されている。このため、ストックパイルの処理が不可欠となり、これを処理する制度も導入されている。仮に、PCB が処理されずに環境中に放出される場合、底質の浚渫等の対策が必要になる場合があり、広域に拡散するとその対策費は事前に処理した場合よりも大きくなることが予想される。このため、可能な限り早い段階で有害な化学物質の適正管理を実施していく必要がある。このようなタイミングを適切に見極めることが重要であるが、必ずしも健康影響との因果関係が明確にならない場合等があることから、未然に環境保全上の支障を防止することが求められている。この管理のための政策的なツールとして、環境汚染物質排出・移動登録制度（PRTR：Pollutant Release and Transfer Register）として「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（以下「PRTR 法」という。）が 1999 年に制定されている。この法律は、有害性は判明しているが、人体への悪影響との因果関係が明確でない化学物質についても、事業者による管理を改善・強化し、環境保全の支障の未然防止を図ることを目的としている。

さらに、未然防止原則をより進めた考え方として予防原則がある。この原則は、環境問題が発生するかどうかについては、常に不確実性が伴うものであり、この不確実性を伴う事象に関する意志決定の原則である。この定義については、様々なものがあるが、科学的に確実でないということが、環境の保全上重大な事態が起こることを予防する立場で対策

を実施することを妨げてはならないという点で概ね共通している<sup>2),3)</sup>。予防原則の具体的な効果として、挙証責任の転換が挙げられる場合が多い。つまり、科学的な説明責任を環境を守ろうとする側だけではなく環境に負荷を与えようとする側に負わせる点がこの原則の具体的な効果であるといわれている<sup>3)</sup>。この原則は、国際的には1992年の国連環境開発会議（地球サミット）で採択された「環境と開発に関するリオ宣言」の中の第15原則において、「環境を保護するため、予防的方策は、各国により、その能力に応じて広く適用されなければならない。深刻な、あるいは不可逆的な被害のおそれがある場合には、完全な科学的確実性の欠如が、環境悪化を防止するための費用対効果の大きな対策を延期する理由として使われてはならない」と規定されている。欧州連合（EU）では1992年の欧州連合条約（マーストリヒト条約）によって、環境関連の条文が欧州共同体を設立するローマ条約に盛り込まれたが、その際、環境政策の原則のひとつに予防原則が採用されている<sup>2)</sup>。

たとえば、EUについて見ると、2006年7月から施行された「電気電子機器に含まれる特定有害化学物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令」（「RoHS指令」（2003年））においては、新たな規制物質の追加にあたって、常に予防原則を考慮に入れながら調査をすべきものとされている。また、「化学品の登録、評価、認可及び制限に関する規則案」（「REACH」（2003年））は、予防原則に基づくものであることが明記されている<sup>3)</sup>。また、条約・議定書、スウェーデン、カナダ、米国の法令の中で謳われている予防原則の考え方を表 序-1 に示す。

表 序-1 予防原則等を導入した条約・法令

国名等	法令等	記述内容	引用等
条約	オゾン層保護のためのウィーン条約(1988年)	「予防措置」に留意する旨記述されている。	
議定書	オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書(1988年)	「予防措置」をとることが記述されている。	
条約	気候変動枠組み条約(1992年)	「予防措置」をとることが記述されている。	
条約	残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(2001年)	「環境と開発に関するリオ宣言」の中の第15原則を念頭におく旨記述されている。	
条約	欧州共同体を設立するローマ条約(1992)	環境政策を講ずるにあたり、予防原則に基づくこと、および予防的方策がとられるべきことが記述されている。	
スウェーデン	環境法典(1998年)	「予防措置」や「予防」という用語が使用されている。	3)
カナダ	カナダ環境保護法(1999年改正)、国定海洋保全地域法(2002年)、環境影響評価法(1992年)、海洋法(1996年)等	カナダ環境保護法では、リオ宣言第15原則と同様に定義された「予防原則」を5つの指針の1つに据えている。また、その他の法令においても「予防的取組方法」・「予防原則」の適用を図る旨の記述がある。	3)
カリフォルニア州	健康安全コード(ポリ臭化ジフェニルエーテル類(PBDE)に関する章)(2003年)	「予防的取組方法」という用語を用いている。	3)
サンフランシスコ市	サンフランシスコ市の環境コード(2003年)	「予防原則」という用語を用いている。	3)

わが国の環境基本計画の中でも、厳密には予防原則ではないが、予防的な方策について規定されている。現行の第三次環境基本計画では、今後の環境政策の展開の方向として六つの柱が掲げられており、この中の一つとして「技術開発・研究の充実と不確実性を踏まえた取り組み」があり、予防的な取り組み方法の考え方に基づく対策を必要に応じて講じる旨が記述されている<sup>4)</sup>。

第三次環境基本計画では、予防的な取り組み方法に基づき対策を進める場合、どの程度の不確実性があるかも含めたそれぞれの時点において得られる最大限の情報を基にしつつ迅速に具体的な対策の検討を進めていく必要があることが指摘されている<sup>4)</sup>。

一方では、一定の不確実性を残しつつ政策判断を行うため、国民全体の合意づくりが不可欠となり、このため可能な限り幅広い情報をわかりやすく提供することの重要性も指摘されている<sup>4)</sup>。また、不確実性を有する問題へ適切に対応するための手法として順応的な手法がある<sup>4)</sup>。この手法は、生態系については複雑で常に変化し続けていることから、そのすべてはわかり得ないことを認識し、その管理と利用については、モニタリング調査結



果などに応じて順応的に柔軟に対応するものとして自然再生推進法に基づく施策等で採用されている考え方である<sup>4)</sup>。化学物質対策についても生物を介して蓄積するプロセス等があり、かつ発生源や環境の状態も当初すべて予測できない面がある。このため、一定の不確実性を有することを踏まえ、人の化学物質摂取量、魚介類中の濃度、大気・水質等の環境中の濃度、化学物質の環境中への排出状況等をモニタリングしつつ、当初の予測・評価と異なる場合については、途中で目標や予測・評価を修正するプロセスを管理の中に組み込んでいくが必要になる。

このような制度的な枠組みや基本的な原則が整いつつある中、ダイオキシン類等化学物質が環境中に長期的に排出された場合における環境中化学物質の挙動や魚介類等を通じた人の摂取量に関する予測・評価を行い、健康影響を適切に評価するシステムを充実することが技術的に重要になってきている。このためには、科学的な根拠を可能な限り集め、可能な場合には、各段階において科学的不確実性の程度を明らかにすることから始めることが重要である。たとえば、欧州委員会の予防原則を適用する際のガイドラインにはその旨が規定されている<sup>3)</sup>。さらにこのガイドラインの中では、予防原則は、3つの要素、すなわちリスクアセスメント、リスクマネジメント、リスクコミュニケーションから構成されるリスク分析への構造的なアプローチの枠組みにおいて考えられるべきとされている<sup>3)</sup>。この中でリスクアセスメントについては、危険の確認、原因と影響等の関係等を明確にする危険の性格付け、ばく露評価、リスクの不確実性等の把握から構成されるリスクの性格付けがポイントとなっている<sup>3)</sup>。

予防原則は、一定の不確実性が存在する場合であっても、その不確実性を認識しつつ、早い段階で措置を行うことによりカタストロフィックな環境や健康に関する悪影響を回避しようとするものである。このため、すべての科学的な知見が充実しなくても、不確実性を認識しつつ、リスク評価を実施し、科学的な知見等の充実が図られる過程で、適宜見直し等を行いながら対応する管理が重要である。

## 序.1.2 複数の媒体の統合的な管理の必要性

化学物質の管理を適正に行うためには、化学物質が個別的な環境メディア（大気、水、土壌等の媒体）を超えて環境総体に及び、相互作用的性格を帯びるに至っていることから、環境中における挙動についても関連する環境メディアを対象として予測・評価を行うとともに、工場等の発生源から大気、水、土壌へ排出される各汚染物質を統一的に規制・管理

するシステムの必要性が高まってきている<sup>5)</sup>。既にわが国でもダイオキシン類に関しては、複数の環境メディアに横断的な規制を行う「ダイオキシン類対策特別措置法」、環境メディアに関わらずリスクの不確実な化学物質の排出登録制度としての PRTR 法が制定されているところである<sup>6)</sup>。

複数の環境メディアに横断的な規制を実施する統合的汚染規制は、ヨーロッパで導入されてきた経緯がある。水や大気などの媒体毎に規制を実施する場合、一つの媒体の規制を強化すると他の媒体へ排出される場合があることなどから、すべての媒体を総合的に管理できる制度の導入が必要である。これは、汚染をメディア毎ではなく総体として取り扱い、全体として最も便益が高くかつ最も環境への影響の少ないオプションについて受け入れ可能なコストの範囲内で選択する「実現可能な最良の環境オプション (Best Practicable Environmental Option)」という考え方が英国で 1976 年に提言されたことに始まる<sup>6),7)</sup>。英国では、1987 年に英国汚染検査局 (HMIP) を設置し、統合的に汚染を管理することとなった<sup>6)</sup>。1990 年の環境保護法では、統合的汚染規制 (IPC) の考え方が導入されたが、ほぼ同様の考え方に基づいて 1996 年の EU 指令で統合的汚染予防規則 (IPPC) が制定されている<sup>2)</sup>。

わが国では、前述のとおり「ダイオキシン類対策特別措置法」や「PRTR 法」による限定的な枠組みの中で統合的な汚染管理が実施されている。今後はさらに各媒体への排出量等を基礎として環境中における化学物質の挙動等を踏まえた統合的な発生源管理等を検討することが重要であり、このような検討を行う場合、複数の媒体間における化学物質の挙動を記述できるモデルが不可欠となる。

## 序.2 本研究の目的と概要

### 序.2.1 本研究の目的

本研究では、以上に述べた未然防止原則・予防原則を踏まえ、複数のメディアを対象とした化学物質管理を推進していくための科学的な予測・評価を行い、化学物質の削減に関する政策的な検討を行うための基礎について研究することを目的とした。これまでの環境分野における規制等の導入にあたっては、たとえば、人の健康の保護に係る環境基準の場合、PCB、水銀等の一部の物質を除き、飲用水の水質基準を達成できるよう規制基準等を設定してきた経緯がある。今後は、魚介類等に蓄積することが想定される化学物質であっ

て、たとえば大気から水またはその逆の経路で化学物質が移動するなど複数のメディア間の問題となるクロスメディア汚染の場合、メディア間の化学物質の移動をモデル化し、統合的な管理を行う必要がある。ただし、流域における化学物質の長期的な排出量などのデータが必ずしも十分に得られない場合が多い。このため、ある程度の不確実性を許容しつつ、過去の排出量トレンド等を推定するとともに、これを基礎として将来的な排出削減対策を講じた際の化学物質の摂取に伴うリスク低減効果等を評価できるシステマティックなモデルを整備することを目的とした。

未然防止原則・予防原則の観点からみても、将来的な排出シナリオ等を基礎として、対策効果を可能な限り定量的に評価することが対策の導入にあたって不可欠である。この場合、可能な限り科学的な推定をベースとする必要があるが、前述のとおり多くの不確実な要素を前提として推定することから、不確実性に伴う予測結果の誤差の範囲等を明確にすることが重要である。つまり、可能な限り科学的な説明を加えつつ、不確実な点を認識した上で、効果的な対策を導入するためにモデルを開発する必要がある。このモデルの推定結果等を基礎として国、地方公共団体等が、関係者のコンセンサスを得て、より早い段階で適切な化学物質管理政策を導入できることに役立てることを目指すものである。本研究では、以上説明した未然防止原則・予防原則の観点を踏まえ、かつクロスメディア汚染に対する総合的な管理を行うために必要なモデルを構築するため、ダイオキシン類を対象化学物質として取り上げ研究することとした。

本研究の具体的な目的は、大きく分けて次の3点に分類される。

#### ①沿岸域底質中におけるダイオキシン類の挙動に関するモデル化

沿岸海域の底質中に蓄積するダイオキシン類等の化学物質の汚染防止対策を講じる際、化学物質の底質中における挙動を説明できるモデルが必要になる。底質中の化学物質の挙動を正確に把握することにより、過去に排出された化学物質の経年的な変化を推定することが可能になる。モデルの開発にあたっては、コアサンプルの年代測定から推定された底質中の濃度のピークが発生する時期と沿岸海域への同化学物質の負荷のピークが発生する時期の間にタイムラグが生じる場合があることに留意する必要がある。本研究では、まず底質表層近くにおける生物的擾乱等を考慮し、このタイムラグについて説明できるモデルを開発することを目的とした。

沿岸域の底質中に蓄積しているダイオキシン類等の底質鉛直方向の濃度分布をモデル化するため、生物的擾乱等による拡散、堆積による沈降速度等を考慮した非定常モデルを構

築し、海水中を沈降する物質中に含まれるダイオキシン類濃度等の経年変化を推定することとした。

## ②底質中におけるダイオキシン類の濃度分布を基礎とした経年的なダイオキシン類の排出量の推計

化学物質が環境中に排出され、大気、淡水、海水等のメディアの中を移動し、底質等に移行したものが、底質中における堆積効果や生物的擾乱により消滅していく過程について簡略なモデルで表現した。沿岸域に流入する化学物質の場合、過去、長期間に亘る排出インベントリー等が存在しないことが多く、過去に遡る長期的な化学物質の排出量を推計することは困難である。このため、沿岸域底質中の鉛直方向の濃度分布を基礎として経年的な排出量を推定する手法を開発した。この手法により長期的なトレンドを説明することが可能となり、過去のダイオキシン類の排出動向を評価する際の基礎を提供することを目的とした。

## ③底質中コプラナー PCB 濃度の経年変化に基づいたダイオキシン類摂取量変化の推定

慢性的な毒性が問題となる PCB、ダイオキシン類等については、食品経由のばく露、大気経由のばく露、飲用水摂取によるばく露等がある。ダイオキシン類については、特に魚介類経由の摂取量が多く、沿岸域の魚介類中のダイオキシン類濃度が重要になる。沿岸域の魚介類中の濃度を基礎として、ダイオキシン類の削減対策を講じた際の沿岸域の人の一日あたりダイオキシン類摂取量を長期間に亘り推定することにより、対策効果を定量的に把握することを目的とした。このような評価が可能になれば、既存の化学物質の長期に亘る環境中の挙動を概括的に捉えることができ、これにより人のばく露影響についてリスク評価することが可能になる。また、この評価が可能となるモデルを活用することにより、将来的な化学物質排出量削減シナリオを設定し、当該シナリオに基づく対策効果を評価できるなど、行政、企業、市民等が未然防止や予防的な観点から化学物質のリスクアセスメント、リスクマネジメントを行う際に活用することができる。

わが国の化学物質対策は、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」、「PRTR 法」、「ダイオキシン類対策特別措置法」等の一部の法制度を除き、「大気汚染防止法」、「水質汚濁防止法」、「廃棄物処理法」等の個別法により規制等がなされている。今後は、大気、水、土壌等の様々な媒体に排出される化学物質について統合的に管理し、各媒体への排出抑制対策を講じる際、効果的かつ効率的な排出抑制対策を採用していくこと

が求められていることから、これらの対策を検討する際の基礎として役立てようとするものである。

## 序.2.2 本研究の手順

ダイオキシン類は中長期的な慢性影響が問題となる化学物質であり、生涯リスクで評価する必要がある。中長期に亘るダイオキシン類の摂取量に関する経年変化を把握することが求められる。あるいは中長期的な発生源からの排出量に関するデータ等を基礎として、環境中の濃度の経年変化等を推定し、これに基づきダイオキシン類の摂取量の変化を推定する方法等がある。ただし、現実的にはダイオキシン類の摂取量や環境中への排出量に関する長期間の経年的なデータは入手できない場合が一般的である。

このため、本研究では図 序-1 に示すフローにしたがって過去の経年的なダイオキシン類のばく露量を推定するとともに、ダイオキシン類の排出削減シナリオに基づく将来的なばく露量の推移について推定することとした。

ダイオキシン類のように水-オクタノール分配係数が大きな物質は底質経由で魚介類に蓄積されるルートが重要である。擾乱がなければ海水中を沈降する物質中のダイオキシン類の濃度が年代毎の底質に保存されているため、この濃度を基礎として経年的な魚介類中のダイオキシン類の濃度を推定することができる。しかし、底質中のダイオキシン類の濃度は生物的擾乱等により正確な年代を把握できない場合があることから、まず、底質中の濃度分布が正確に再現されるようモデル化した。次に、このモデルに基づき海水中を沈降する物質中に含まれるダイオキシン類濃度を経年的に推定した。また、この濃度を基礎として魚介類中の濃度を推定するモデルを活用し、魚介類中の濃度の経年変化を求め、これに基づき食物経由の摂取割合等を参考として一日あたりの摂取量の経年変化を推定した。

次に、沿岸域の環境中のダイオキシン類の挙動をモデル化し、海水中を沈降する物質中の濃度の経年変化を説明できるダイオキシン類の経年的な環境中への排出量を求めた。さらに、将来のダイオキシン類排出削減シナリオを設定し、このモデルを基礎としてダイオキシン類の排出量を削減した場合の海水中を沈降する物質中のダイオキシン類濃度の変化を推定し、この濃度を基礎として魚介類中の濃度および一日あたりの摂取量の変化を推定した。

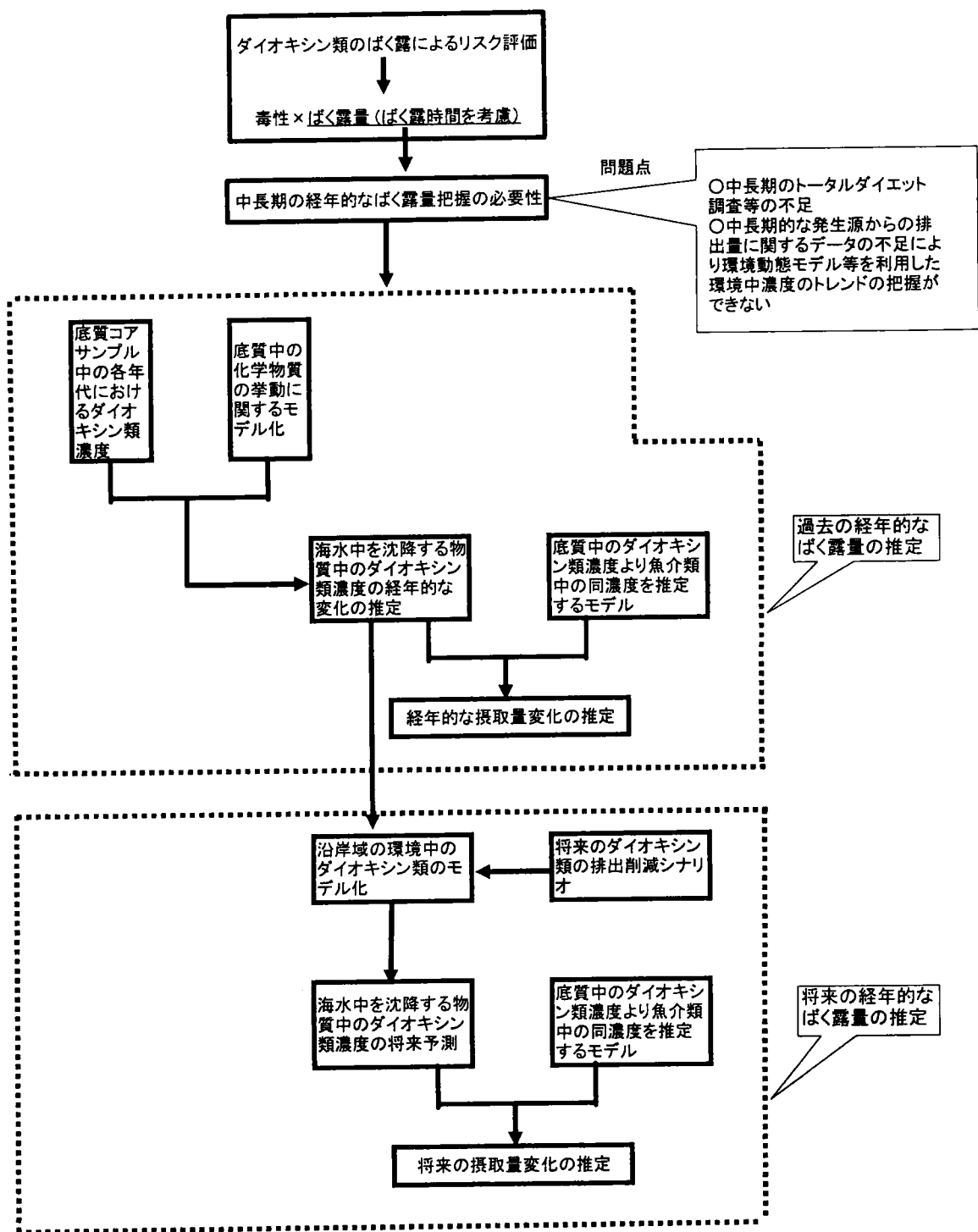


図 序-1 中長期的なダイオキシン類によるばく露評価のためのフロー

## 序.2.3 本研究の概要

本研究の第1章と第2章では、研究の基礎となる既往研究のレビューを行った。また、第3章～第5章は、東京湾およびその関連する流域を対象として、代表的な化学物質であるダイオキシン類について、東京湾の底質中の鉛直方向の濃度分布のモデル化、ダイオキシン類の大気、水、底質等環境中における挙動等のモデル化について検討した。また、第6章では、東京湾関連流域においてダイオキシン類排出量を削減した場合、東京湾底質を通じて魚介類に蓄積される同化学物質の濃度の推移等を推定した。まず、ダイオキシン類摂取の観点で重要なコプラナー PCB（以下「Co-PCB」という。）の排出削減シナリオを設定した。PCB 製品等の中に Co-PCB は含まれることから、PCB の処理を行うこと等を対策シナリオとして選定し、このシナリオに基づき底質中濃度の改善効果を推定した。さらに魚介類中の Co-PCB 蓄積量の経年的な変化を推定し、これに基づき東京湾関連流域の人の Co-PCB 等の摂取量変化について推定を行った。

第7章では、本研究成果の環境政策への活用方策等についてとりまとめた。

本研究の対象は東京湾関連流域であり、対象物質はダイオキシン類であるが、同様の手法を他の地域や他の化学物質等で検証することも可能であり、長期的な化学物質の管理政策等を議論するための基礎的なツールとすることとした。

本研究の骨格部分である第3章から第6章についてのフローチャートを図 序-2 に示す。

第1章では、わが国のダイオキシン類の環境中濃度、東京湾底質濃度、東京湾における推定されたダイオキシン類の発生源、東京湾の魚介類等に含まれるダイオキシン類濃度、ダイオキシン類の排出削減対策等についてレビューを行った。

第2章では、沿岸域におけるダイオキシン類の挙動のモデル化に関する開発状況等についてレビューを行った。まず、底質中の年代を特定するうえで、生物学的擾乱等による影響を十分考慮する必要があることから、底質中の堆積、生物学的擾乱等による底質中における挙動をモデル化し、海水中を沈降する物質中に含まれていたダイオキシン類濃度を経年的に推定するために必要なモデルに関する既存の知見を整理した。また、流域における化学物質排出量と底質における濃度の形成の関係を定量的に関連づける必要があることから、沿岸域の大気、水、底質等の環境中におけるダイオキシン類の挙動を記述できるマルチメ



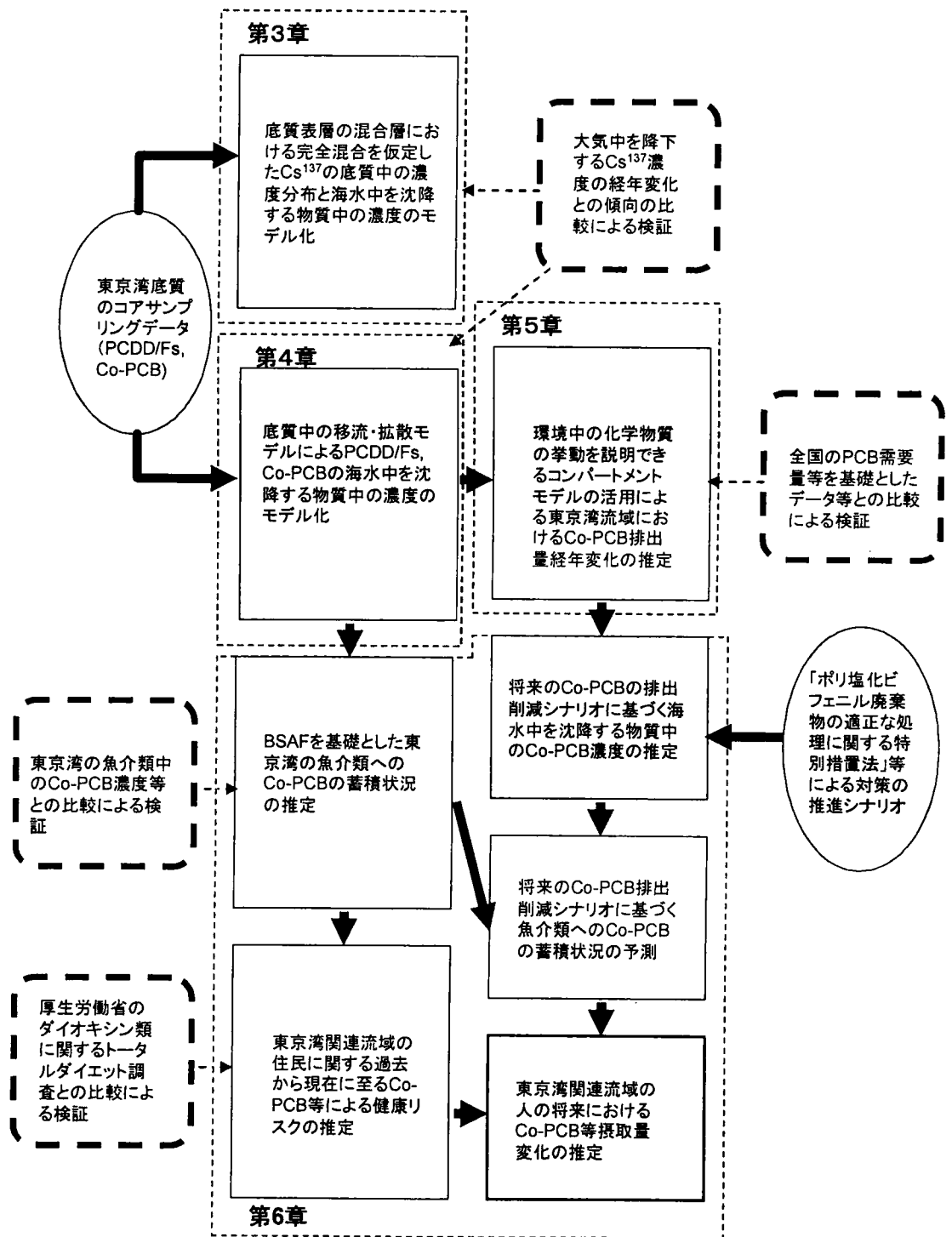


図 序-2 本研究論文第3章から第6章の流れ

ディアモデル等について整理した。さらに、底質中におけるダイオキシン類の濃度と水生生物中の濃度の関係を明確にするための簡易なモデルについて整理した。この他、ダイオキシン類の摂取量を推定するうえで考慮すべき魚介類への蓄積過程に関する知見を整理した。

第3章では、コアサンプル分析結果による年代測定から推定された底質中の濃度のピークが発生する時期と流域における同化学物質負荷のピークが発生する時期の間にタイムラグが生じる場合があることを踏まえ、底質中におけるダイオキシン類の挙動についてモデル化を行った。底質表層における一定の厚さにおいて生物的擾乱等による完全混合が起きていることを仮定する簡易なモデルに基づき、大気降下物中の濃度の経年変化が明らかになっている  $\text{Cs}^{137}$  について検証を行った。底質中の  $\text{Cs}^{137}$  の濃度分布に基づき当該モデルにより推定された海水中を沈降する物質中に含まれる  $\text{Cs}^{137}$  のピーク濃度の発生する時期を推定した。この時期と大気降下物中の濃度のピークとなっている時期を比較することにより、生物的擾乱等を考慮した底質中の化学物質のモデル化の妥当性について検証した。

第4章では、第3章で得られた知見を基礎として生物的擾乱等による底質内の混合過程を表現できる拡散係数を導入した底質内移流・拡散モデルを構築することにより、底質中の  $\text{Pb}^{210}$  および  $\text{Cs}^{137}$  の濃度分布を説明できるよう検討した。このモデルによりコアサンプル中のダイオキシン、フラン、およびコプラナー PCB 濃度の分析結果に基づき、海水中を沈降する物質中に含まれるこれらの物質の濃度を推定した。また、海水中を沈降する物質中の Co-PCB について異性体毎の濃度を求めるため、海水中を沈降する物質中の濃度を入力信号と見なし、この結果底質中に形成される濃度分布を出力信号とみなす応答モデルを構築した。以上のモデルにより推定された海水中を沈降する物質中に含まれるダイオキシン類濃度の経年変化と国内 PCB 需要量の経年変化を比較してモデルの妥当性を検証した。

第5章では、沿岸域を含む環境中における Co-PCB の挙動を説明できるコンパートメントモデルにより、東京湾関連流域における Co-PCB 排出量の経年変化を推定した。また、この排出量の経年変化について国内 PCB 需要量や日本全国の Co-PCB 排出量推定値と比較することなどにより推定された排出量の妥当性について検証した。

第6章では、第4章で推定した各年の海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度（異性体毎の濃度）を各年における底質表層の濃度とみなし、生物相-底質濃縮係数（BSAF）を基礎として東京湾の魚介類中の Co-PCB 濃度の経年変化を推定した。この濃度を東京湾の魚介類中の Co-PCB 濃度実測値と比較評価することにより検証を行った。また、推定された魚介類中の Co-PCB 濃度を指標として東京湾関連流域に居住する人のダイオキシン類摂取量の経年変化を推定した。さらに、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」に基づき PCB が処理されること等を踏まえ、この処理に伴い削減される Co-PCB 排出量シナリオを作成し、このシナリオに基づく東京湾魚介類中 Co-PCB 濃度の低減効果を推定した。この推定結果を基礎として、PCB 処理が完了する予定の 2016 年まで東京湾関連流域に居住する人のダイオキシン類摂取量変化を推定し、今後の耐容一日摂取量の見直し等について検討する際の基礎として役立てることとした。

第7章では、今後、魚介類経由の有機塩素系等の化学物質のばく露を削減するための政策を進めるうえで、化学物質の削減効果を定量的に推定するための科学的な基礎を確立していくことが求められる。このような背景を踏まえ、未然防止原則・予防原則等の国際的に確立されつつある基本的な考え方に基づき統合的な化学物質管理を進めていくために本研究で得られた成果の環境政策への活用方策等を提示し、また今後の課題等についてとりまとめた。

第8章では、本研究により得られた知見の要点を整理し、本論文の総括を行った。

## 参 考 文 献

- 1) 社団法人日本化学会編集,環境汚染物質シリーズ PCB, pp 8-9,1980.
- 2) 倉阪秀史,環境政策論,pp. 103-109,信山社,東京,2004.
- 3) 環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会,環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会報告書,pp.3-12,2004.
- 4) 閣議決定 環境基本計画-環境から拓く新たなゆたかさへの道-,2006.
- 5) 大塚直,環境法,589pp.,有斐閣,東京,2002.
- 6) Ball Simon and Bell Stuart,Environmental Law,pp.209-242,Blackstone Press LTD,1991.
- 7) Royal Commission on Environment,Twelfth Report Best Practicable Environmental Option, 70pp.,1988.

## 第1章 ダイオキシン類の環境濃度等の現状と排出削減対策

本章では、研究の基礎となるダイオキシン類の環境中濃度の現状、ダイオキシン類および PCB の排出削減対策に関連する制度等についてレビューを行った。

### 1.1 ダイオキシン類の環境中の濃度等の現状

#### 1.1.1 全国のダイオキシン類環境監視

一般環境中における化学物質の残留状況の長期的推移を把握し、環境汚染の経年監視を行うことを目的として、1978 年から生物について、また、1986 年からは水・底質について、それらの継続的な環境モニタリングが実施されている<sup>1)</sup>。2002 年度からは、残留性有機汚染物質（POPs）関連汚染物質に関する国内存在状況の監視および POPs の廃絶、削減に向けた施策の効果を確認することを目的として、環境省の化学物質環境実態調査の中に POPs モニタリングを新たに位置づけ、同モニタリングが実施されている<sup>2)</sup>。ダイオキシン類については、国が 1985 年から全国レベルで河川、湖沼および海域の底質、水生生物、1986 年から大気モニタリングを開始し、1998 年からは、測定対象に水質、土壌等を加えた全国調査を実施している。さらに 2000 年からは、「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づき地方公共団体がダイオキシン類の常時監視を実施している。以下、環境省（環境省が設置される以前は環境庁）がとりまとめた全国の各媒体毎のダイオキシン類濃度の経年変化を示す<sup>2),3),4),5),6),7)</sup>。

#### ①大気

大気については、1986 年度から環境庁の調査が開始され、1997 年度から「大気汚染防止法」に基づき毎年実施されている。さらに、2000 年度からは「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づく常時監視として、地方公共団体が実施している。

図 1-1 に示すように全国の大気環境濃度は、1990 年度以降 2004 年度までの間において、平均値および最大値は減少する傾向にある。測定地点数が異なるため一概に評価できないが平均値についてみると 1990 年度に  $0.64\text{pg-TEQ/m}^3$  であったものが、2004 年度には  $0.059\text{pg-TEQ/m}^3$  まで減少している。

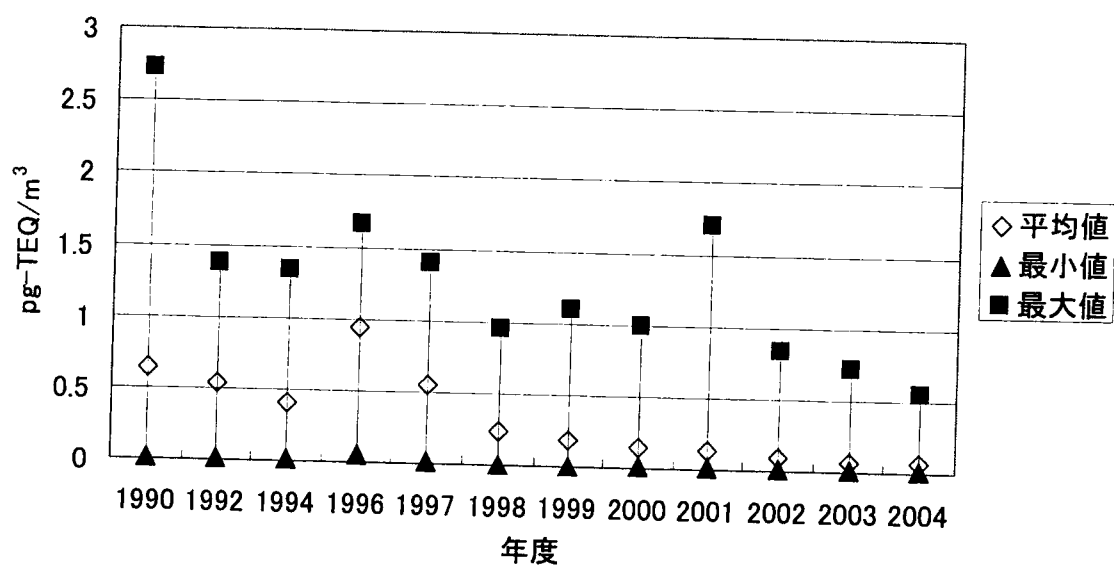


図 1-1 全国のダイオキシン類大気環境濃度の経年変化<sup>2), 3), 4), 5), 6), 7)</sup>

## ②公共用水域水質

図 1-2 に示す公共用水域水質濃度については、1998 年度から調査が実施されており、2000 年度からは「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づく常時監視として地方公共団体により実施されている。

全国の水質濃度は、1998 年度以降 2004 年度までの間において、平均値は横這いまたはわずかに減少する傾向にある。測定地点数が異なるため一概に評価できないが、平均値についてみると 1998 年度に 0.5pg-TEQ/L であったものが、2004 年度には 0.22pg-TEQ/L まで推移してきている。

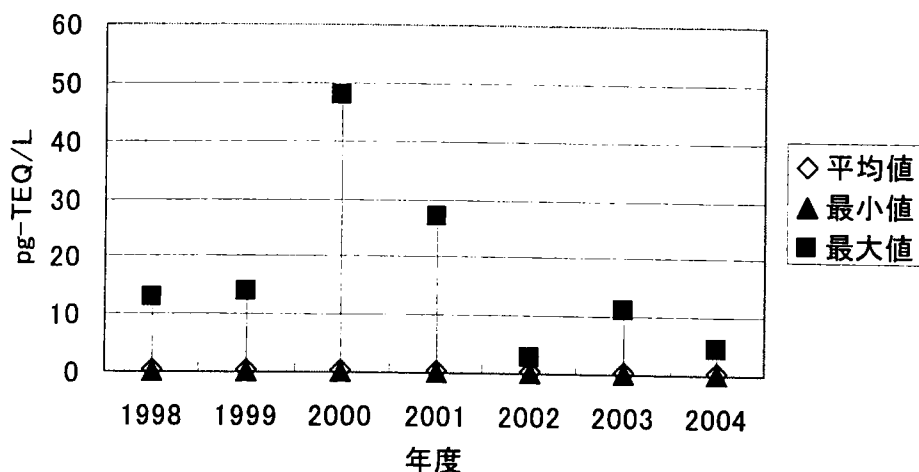


図 1-2 全国のダイオキシン類公共用水域水質環境濃度の経年変化 <sup>2),3),4),5),6),7)</sup>

### ③公共用水域底質

公共用水域底質については、1985 年度から調査が実施されており、2000 年度からは「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づく常時監視として、地方公共団体により実施されている。図 1-3 に示す全国の底質濃度については、年度毎に平均値等が変動しており、一定の傾向は認められない。

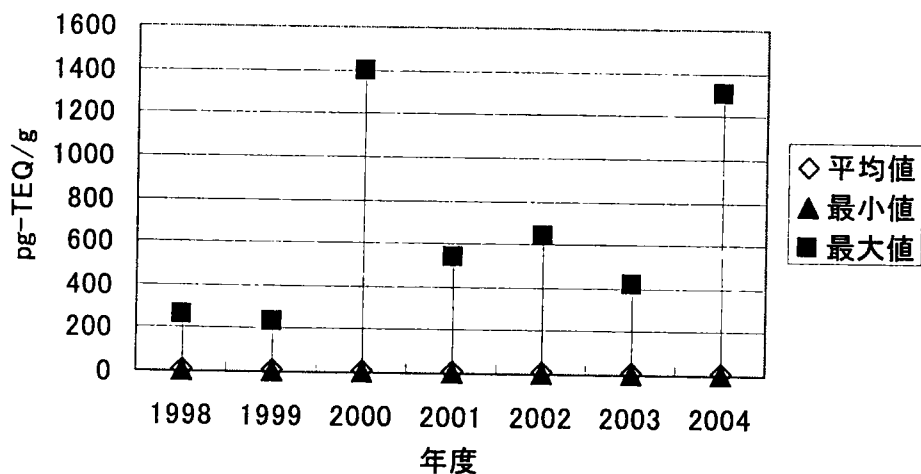


図 1-3 全国のダイオキシン類公共用水域底質環境濃度の経年変化 <sup>2),3),4),5),6),7)</sup>

## 1.1.2 東京湾底質のダイオキシン類濃度

### ①東京湾沿岸域地方公共団体による調査結果

東京湾底質のダイオキシン類濃度は2000年以降、「ダイオキシン類対策特別措置法」の施行に伴い千葉県、東京都、神奈川県等により実施されている<sup>3),4),5),6)</sup>。測定地点は毎年同一ではないが、CODの環境基準の類型指定区域（図 附録1）を基礎として、各水域の底質の平均濃度の経年変化をグラフ化した。全地点の平均濃度は2002年度の値が高くなっているが、これは千葉港（甲）の特異的に高い濃度を反映したものであり、2000年度～2003年度にかけてほぼ横這いの状況になっている。

湾奥部と湾中央部および湾口部に分けて経年変化をみると、図 1-4(a)に示すとおり湾奥部では千葉港（甲）、千葉港（乙）および湾中央部の東京湾（11）で他の水域の底質濃度より高めで推移している。2002年度に千葉港（甲）で高い地点の濃度の影響で平均濃度が上昇しており、また、千葉港（乙）では2002年度まで減少傾向であったが、2003年度に上昇している。その他の水域の底質濃度は50pg-TEQ/g以下の濃度でほぼ横這いで推移している。

湾中央部および湾口部では、図 1-4(b)に示すとおり東京湾（14）や東京湾（16）で2003年度に濃度が一部上昇しているが、全般的には2003年度にかけて底質中のダイオキシン類濃度は減少する傾向にある。なお、いわゆる東京湾外湾（東京湾の観音崎と富津崎を結ぶ線より南の水域）である東京湾（13）、東京湾（14）、東京湾（15）および東京湾（17）は全年度で約15pg-TEQ/g以下で推移している。一方、内湾に属する水域は東京湾（7）を除き、全年度で約15pg-TEQ/g以上で推移しているが、全般的に底質濃度は改善される傾向にある。



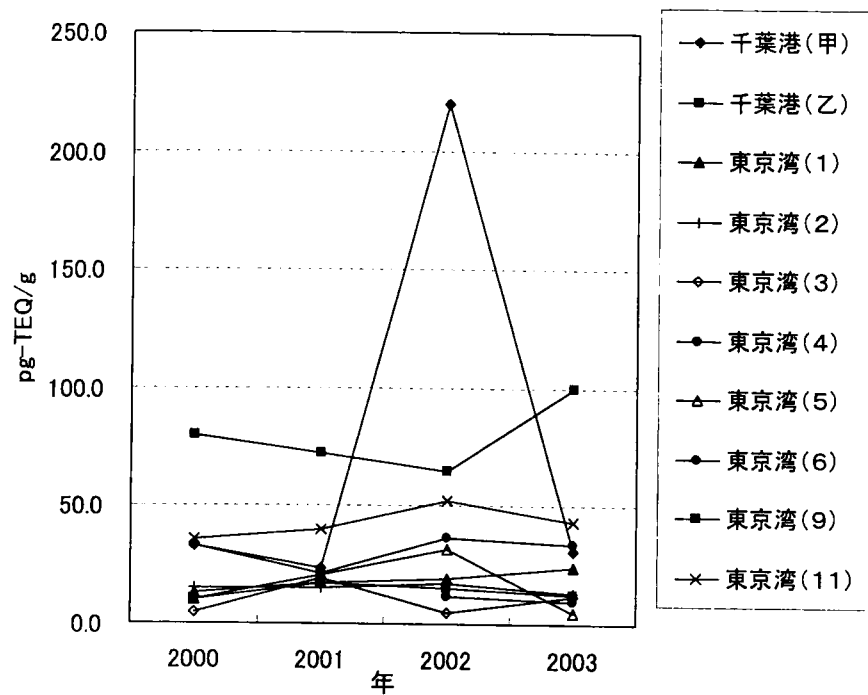


図 1-4(a) 東京湾湾奥部底質中のダイオキシン類濃度

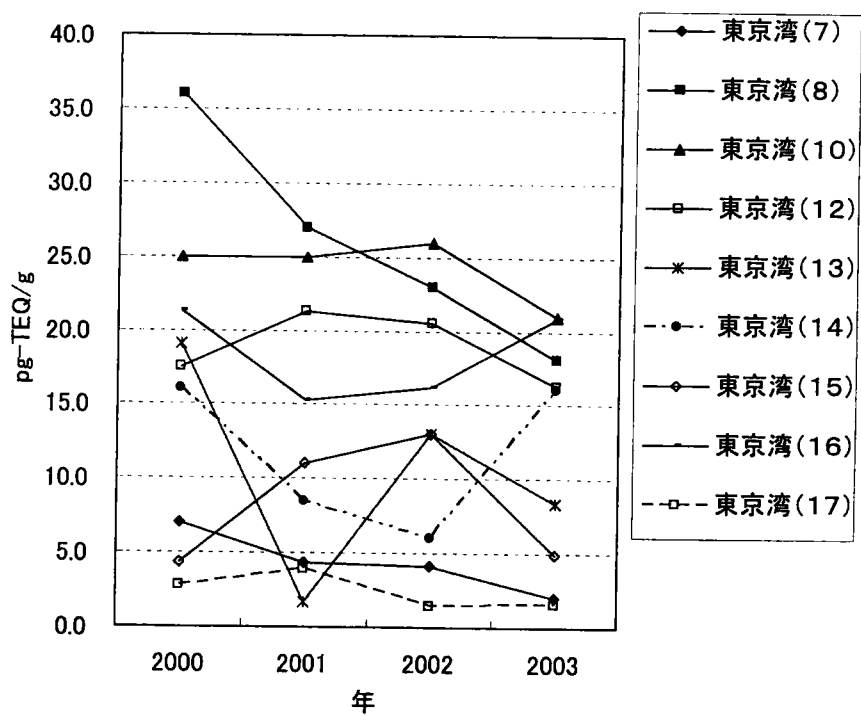


図 1-4(b) 東京湾湾奥中央部および湾口部底質中のダイオキシン類濃度

## ②その他の東京湾底質に関する調査結果

Sakurai ら<sup>8)</sup>は 1995 年に東京湾の 7 地点で底質中のダイオキシン（以下「PCDD」という。）およびフラン（以下「PCDF」という。）濃度を測定している。この結果では、浦安沖と市原市沖では、それぞれ 52.3pg-TEQ/g, 50.6pg-TEQ/g と報告されている。また、荒川沖と多摩川沖の地点では、それぞれ 32.4pg-TEQ/g, 35.6pg-TEQ/g と報告されている。さらに内湾の湾口近くでは 11.1pg-TEQ/g と報告されている。

Hosomi ら<sup>9)</sup>は 2000 年に東京湾の湾奥から内湾の湾口部まで 10 地点で測定を実施している。この調査結果では、ダイオキシン類は、市原市沖で 52pg-TEQ/g, 川崎市と市原市の間に位置する東京湾の中心部で 36pg-TEQ/g, 浦安市沖で 33pg-TEQ/g となっており、湾口部については 10pg-TEQ/g 以下となっていたことが報告されている。ダイオキシン類の中でコプラナー PCB（以下「Co-PCB」という。）については、湾奥部の市原沖、浦安沖、東京湾の中心部および川崎市地先では約 3pg-TEQ/g であり、湾口部は 1.0pg-TEQ/g 以下となっていた。

吉澤ら<sup>10)</sup>は 2003 年度に千葉港で重点的に実施した東京湾底質中ダイオキシン類濃度と地方公共団体が実施したダイオキシン類底質調査結果を基礎として東京湾底質濃度分布について分析を行っている。この結果では、市原市沖に 60pg-TEQ/g を超える高い濃度の底質が広がっており、市原港から東京湾中央部の底質濃度への寄与率は 1960 年代後半以降 50%程度になっていたものと推定している。また、市原港の寄与を除外したケースを検討しており、この結果では東京都に近い部分と市原港より北の泊地付近に 30pg-TEQ/g 以上の水域が残ることを示している。市原港の北側にある TEQ の高い底質の場所については低塩素 PCDD/F が高濃度である千葉港の泊地からの影響であると推定している。

### 1.1.3 底質中のダイオキシン類濃度に基づく発生源推定

底質中に含まれるダイオキシン類異性体のパターン等に基づき、ダイオキシン類の発生源を推定する研究がなされている。東京湾底質に関するいくつかの研究についてみると、益永<sup>11)</sup>は、東京湾 7 地点の底質中の PCDD/PCDFs の同族体・異性体濃度に基づき主成分分析を実施し、寄与率の高い主成分毎に発生原因を推定している。益永<sup>11)</sup>は、1993 年に東京湾の多摩川河口域で採取された堆積物コアサンプル(13 層)と 1995 年に採取された東京湾表層 7 地点および 1993 年に採取された関東地域の土壌 3 地点、計 23 試料について四塩化以上の個々のダイオキシンコンジェナー、あるいは分離できない複数のコンジェナ

ーを合計したコンジェナーグループ、計 82 からなる組成データに基づき主成分分析を実施している。この結果では、3つの主成分毎にそれぞれクロロニトルフェン (CNP)、ペンタクロロフェノール (PCP) および燃焼由来に分類して説明している。この解析の結果、1951 ～ 95 年の 45 年間に東京湾に堆積した堆積物中の PCDD/PCDFs の WHO-TEQ は、2,215g-TEQ と推定しており、その中で PCP 由来が 54%を占めていると報告している。

小倉<sup>12)</sup>は、東京湾底質コアサンプル中の Co-PCB の汚染要因を推定している。主成分分析の手法は、益永<sup>11)</sup>の手法に準じている。この研究の結果では、PCB 製品に由来すると想定される因子の寄与は、1970 年頃ピークを示し、その後減少している。一方、焼却に対応する因子は 1960 年代半ば以降単調に増加を示している。また、発生源との関係では、PCB#169(#は IUPAC 番号を示す。以下同じ。)はほぼ焼却由来であり、PCB#126, PCB#81, PCB#189 もある程度焼却由来の影響を受けており、それ以外の PCB はほぼ PCB 製品由来であると報告している。

Hosomi ら<sup>9)</sup>は 2000 年に採取した東京湾 10 地点の底質について表層のサンプルを分析し、PCDD/PCDFs および Co-PCB 毎に発生原因を推定している。同様に主成分分析により PCDD/PCDFs 発生源を測定地点毎に推定しており、WHO-TEQ (1998) ベースの値でみるとすべての地点において燃焼由来となっていると報告している。また、Co-PCB の発生源は、主成分分析の結果、ほとんど PCB 製品であると報告している。

飯村ら<sup>13)</sup>は、東京都地先の多摩川河口近くの水域における底質コアサンプル中の PCDD/PCDFs および Co-PCB 濃度を分析している。ダイオキシン類の同族体・異性体に基づく主成分分析ではないが、底質中に含まれる同族体・異性体の種類から、発生原因を推定している。この結果では、四塩化のダイオキシンが 1970 年頃から急増し、1980 年頃から減少しており、四塩化のダイオキシンはクロロニトルフェン (CNP) に不純物として多く含まれていることから底質コアサンプル中の四塩化のダイオキシンの多くは CNP に由来すると指摘している。また、底質コアサンプル中の Co-PCB については 1970 年代初めに最大濃度を示し、その後減少する傾向にあったことを指摘している。さらに、Co-PCB の異性体組成は PCB 製品の組成に類似しており、大半が焼却由来であるといわれている 3,3',4,4',5,5'-H6CB (PCB#169) の割合は小さく、底質コアサンプル中の Co-PCB はほとんどが PCB 製品由来と考えられることを指摘している。

小林ら<sup>14)</sup>は、東京湾に流入する江戸川、中川、荒川、隅田川、多摩川および鶴見川について、河川水中のダイオキシン類の同族体・異性体を基礎として、東京湾に流入するダイオキシン類の発生源を推定している。この調査の採水は 2001 ～ 03 年にかけて実施されて

いる。この研究では組成情報を利用した重回帰分析（Chemical Mass Balance 法）（手法については、小林ら<sup>14)</sup>）により、発生源寄与率を推定している。この推定では、PCDD/PCDFs には燃焼由来と水田除草剤として過去に大量に使用された PCP および CNP 由来を想定している。また、Co-PCB の発生源としては PCB 製品由来と燃焼由来を仮定している。この結果では TEQ ベースで最も寄与率が高い発生源は、いずれの河川でも燃焼由来であり、その寄与率は荒川の 60%から多摩川の 87%となっていたことを報告している。多摩川や鶴見川においては燃焼由来のダイオキシン類でほとんど説明できたが、江戸川、中川、荒川、隅田川の4つの河川では PCP や CNP といった農薬由来の寄与が多摩川や鶴見川と比較して高い傾向が見られ、河川流域の土地利用の違いから考えて妥当な結果であると指摘している。

吉澤ら<sup>10)</sup>は千葉県市原港沖の底質中ダイオキシン類濃度と東京都、神奈川県等が測定した東京湾底質中ダイオキシン類濃度を基礎として、市原港底質のダイオキシン類汚染による東京湾に与える影響等について分析を行っている。この研究結果では、市原港内の底質中に含まれる PCDD/PCDFs のうち 7,8 塩素化 PCDD/PCDFs の濃度が特に高く、1,2,3,4,6,7,8-H7CDD と 1,2,3,4,6,7,9-H7CDD の異性体比が大きい特徴があることを指摘している。一方、市原港に流入する河川底質や周辺の泊地内の底質については、この異性体比が高くなるダイオキシン類高濃度汚染水域はない。このため、市原港付近を中心として東京湾中央付近まで影響が及んでいると推定している。吉澤ら<sup>10)</sup>は、Masunaga ら<sup>15)</sup>により東京湾に流入したダイオキシン類の起源が水田に散布された PCP に由来する部分が東京湾の堆積量の 54%を占めていると計算されていることについて、水田由来として推定されている PCP の寄与率は 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD や OCDD などの高塩素化 PCDD/PCDFs によって表現されており、市原港を汚染した発生源（化学薬品製造に由来する発生源）の影響はその中に取り込まれるため、水田からの流出が過大評価されている可能性があるとは指摘している。

以上の東京湾に関連するダイオキシン類の発生源の研究成果をとりまとめたものが表 1-1 である。これらの研究結果によれば、東京湾内の位置、堆積物の年代によって推定される発生源は異なる。研究結果によっても異なるが、PCDD/PCDFs については、1960 年代～80 年代前半にかけては水田除草剤である PCP や CNP または市原港の化学製品製造に由来することが指摘されている。Hosomi ら<sup>9)</sup>の研究や東京湾に流入する河川水中のダイオキシン類の発生源を推定した小林らの研究結果<sup>14)</sup>では、最近の発生源は燃焼由来が主となってきていると指摘されている。また、Co-PCB については、1960 年代から近年に至

るまで PCB 製品の影響が大きいことがいずれの研究でも指摘されている。

以上を踏まえると、Co-PCB については主な発生源が比較的明確になっているが、PCDD/PCDFs については年代によっても主な発生源が異なる可能性がある。また、1960～80年代については、PCP や CNP が主な発生源であることを指摘する研究結果と市原港付近の工場・事業場からの影響を指摘する研究成果に分類される。益永<sup>11)</sup>や飯村ら<sup>13)</sup>の研究は、ダイオキシン類の同族体の主成分分析等を基礎として PCP や CNP の寄与が大きいもとの推定している。この推定の前提条件としては、発生源から排出される排水等に含まれる同族体毎の濃度構成は東京湾底質に至るまで大きく変化することがないことを想定しているものと考えられる。しかしながら、2.4.2 で述べるとおり、たとえば PCDD については、大気から底質、土壌等に至る過程で選択的に OCDD が蓄積される傾向にあることや塩素数の比較的小さな PCDD は大気中で分解されやすい傾向にある。このため、発生源から底質に至るまでの間に、同族体によっては除去される程度等が異なる可能性がある。したがって、統計的に発生源の同族体のパターンと底質中の同族体のパターンを比較することにより発生源を推定すると誤った推定となる可能性もあることに十分留意する必要があるものと考えられる。

また、吉澤ら<sup>10)</sup>が指摘するように PCP や CNP と同じ成分が工場・事業場から排出されている可能性がある。このため、より詳細な検討を行うためには、東京湾の水域毎に底質のコアサンプルを採取し、底質の年代毎に同族体毎の濃度を測定し、年代毎、同族体毎の平面濃度分布図を作成することなどにより、特定の地域や流入河川等からの影響を受けているものがないか検証する必要があるものと考えられる。このような検証を通じて特定の地域・河川からの影響を受けていると推定される物質がある場合については、当該地域や当該河川流域における発生源としての工場・事業場や農地等の存在状況を確認して発生源を推定することが重要になるものと考えられる。本研究は発生源の推定を行うことを目的としていないことから、今後、別途検討が進められることが望まれる。

表 1-1 推定されたダイオキシン類の発生源

文献	対象物質	サンプリング時期	推定された主な発生源	備考
Masunagaら (2003) <sup>15)</sup>	PCDD/PCDFs	1993年、1995年	ペンタクロロフェノール (PCP), クロロニトルフェン (CNP)	1951年～1995年の45年間でPCP由来は54%と推定。
小倉 (2004) <sup>12)</sup>	Co-PCB	1993年	PCB製品および焼却	PCB製品由来は1970年ごろにピークを示し、その後減少。また、焼却由来は1960年代半ば以降単調な増加となっている旨推定。
Hosomiら (2003) <sup>9)</sup>	PCDD/PCDFs	2000年	燃焼由来	
Hosomiら (2003) <sup>9)</sup>	Co-PCB	2000年	PCB製品	
飯村ら (2001) <sup>13)</sup>	PCDD/PCDFs	2000年	クロロニトルフェン (CNP)	T4CDDの経年変化より推定。
飯村ら (2001) <sup>13)</sup>	Co-PCB	2000年	PCB製品	焼却由来といわれているCo-PCB (#169)の割合が小さいことを根拠として推定。
小林ら (2003) <sup>14)</sup>	PCDD/PCDFs	2001～2003年	燃焼由来	東京湾に流入する主要な6河川の水中のダイオキシン類濃度より推定。
吉澤ら (2006) <sup>10)</sup>	PCDD/PCDFs	2003年	市原港の化学製品製造の寄与	東京湾中央部まで市原港の影響が大きい旨推定。

#### 1.1.4 東京湾の魚介類中のダイオキシン類濃度

東京湾の魚介類中のダイオキシン類濃度は、複数の機関で測定が実施されている。環境庁<sup>2)</sup>が1999年に東京湾沿岸の都府県がとりまとめた魚介類中のダイオキシン類濃度の調査では、魚介類についてみると、表 附録 1 1 に示す 76 検体の魚介類中に含まれるダイオキシン類濃度の算術平均は、PCDD/Fs, Co-PCB およびダイオキシン類合計は、それぞれ 1.1pg-TEQ/g, 4.4pg-TEQ/g および 5.4pg-TEQ/g である。また、このなかでアナゴとスズキについてみると、ダイオキシン類の合計でそれぞれ 10.0pg-TEQ/g, 7.2pg-TEQ/g であり、Co-PCB の割合はいずれも 80%を超えている (表 1-2)。

表 1-2 アナゴとスズキ中のダイオキシン類濃度<sup>2)</sup>

	PCDD/Fs (pg-TEQ/g)	Co-PCB (pg-TEQ/g)	合計 (pg-TEQ/g)	Co-PCB割合 (%)
アナゴ (9 検体の算術平均)	1.7	8.5	10.0	84.5
スズキ (14検体の算術平均)	1.0	6.3	7.2	86.6

また、水産庁<sup>16)</sup>が平成 11 ～ 14 年度に魚介類中のダイオキシン類濃度について調査した結果によれば、東京湾でスズキ (2 検体)、アサリ (2 検体)、バカガイ (1 検体) に含まれるダイオキシン類濃度はそれぞれ 4.25 ～ 6.54pg-TEQ/g, 0.16 ～ 2.22pg-TEQ/g, 0.29pg-TEQ/g となっている (表 1-3)。この中で魚類のスズキは Co-PCB のダイオキシン類濃度に占める割合は約 84%となっている。

表 1-3 平成 11 年度～平成 14 年度魚介類中のダイオキシン類の実態  
調査について (平成 11 年度～平成 14 年度分総括報告)<sup>16)</sup>

	PCDD/PCDFs (pg-TEQ/g)	Co-PCB (pg-TEQ/g)	合計 (pg-TEQ/g)	Co-PCBの割合 (%)
スズキ	0.688	3.56	4.248	83.8
スズキ	1.045	5.496	6.541	84.0
アサリ	0.16	0.002	0.162	1.2
アサリ	1.986	0.238	2.224	10.7
バカガイ	0.142	0.145	0.287	50.5

飯村ら<sup>13)</sup>が 2000 年に調査した結果ではアナゴ (11 検体) およびスズキ (5 検体) 中のダイオキシン類濃度は、それぞれ 8.9pg-TEQ/g, 9.5pg-TEQ/g となっている。また、Co-PCB のダイオキシン類濃度に占める割合は、それぞれ 80%および 88%となっている (表 1-4)。



表 1-4 東京湾におけるダイオキシン類汚染 (2000 年調査) <sup>13)</sup>

	PCDDs (pg-TEQ/g)	PCDFs (pg-TEQ/g)	Co-PCB (pg-TEQ/g)	合計 (pg-TEQ/g)	Co-PCBの割合 (%)
アナゴ (11検体の算術平均)	0.73	0.91	7.2	8.9	80
スズキ (5検体の算術平均)	0.45	0.66	8.6	9.5	88

Naito ら <sup>17)</sup>が東京湾の魚介類について 1998 年に調査した結果では、イシガレー (3 検体)、アカエイ (3 検体)、コノシロ (3 検体)、マコガレー (1 検体)、アナゴ (1 検体) およびスズキ (3 検体) の中に含まれるダイオキシン類濃度は、それぞれ 3.45pg-TEQ/g, 4.74pg-TEQ/g, 7.02pg-TEQ/g, 7.84pg-TEQ/g, 9.43pg-TEQ/g, および 10.53pg-TEQ/g となっている (表 1-5)。なお、いずれも複数の検体が存在するものは幾何平均値となっている。また、Co-PCB のダイオキシン類濃度に占める割合は、66.7 ~ 80.5%となっている。

表 1-5 東京湾魚類中のダイオキシン類濃度 (1998 年調査) <sup>17)</sup>

	PCDD/Fs (pg-TEQ/g)	Co-PCB (pg-TEQ/g)	合計 (pg-TEQ/g)	Co-PCB 割合 (%)
イシガレー (3検体の幾何平均)	1.15	2.3	3.45	66.7
アカエイ (3 検体の幾何平均)	1.3	3.44	4.74	72.6
コノシロ (3 検体の幾何平均)	1.68	5.34	7.02	76.1
マコガレー (1 検体)	1.53	6.31	7.84	80.5
アナゴ (1 検体)	2.19	7.24	9.43	76.8
スズキ (3 検体の幾何平均)	2.41	8.13	10.53	77.2

以上、既存の研究結果に基づき東京湾の魚介類中に含まれるダイオキシン類濃度についてとりまとめた。いずれの研究結果でも魚介類中に含まれるダイオキシン類の中で Co-PCB の占める割合は約 70%以上となっており、80%を超える結果も数多く確認されている。2.4.3 で説明するが、Co-PCB は生物の中に蓄積されやすい特性があることから、人のダイオキシン類摂取に関して重要な魚介類経由のリスク管理を行ううえで特に着目すべき化学物質であると考えられる。

### 1.1.5 東京湾底生性サメ類の肝臓中のダイオキシン類の調査

環境省は、海洋環境モニタリングネットワーク構想<sup>18),19)</sup>に基づき日本周辺の海洋環境モニタリングを毎年実施している。この中で、東京湾のダイオキシン類による汚染状況を把握するために東京湾の底生性サメ類の肝臓部中のダイオキシン類濃度を測定している。この調査は東京湾の中で栄養段階の高い生物である底生性サメ類が指標生物として選定されている。サメ類は肝臓等に脂質を多く含み、有機塩素系化合物等の脂溶性の化学物質を高度に蓄積すると考えられている。沖合回遊性のサメ類と異なり、沿岸底生性のサメ類は移動性に乏しく、比較的狭い沿岸域の汚染を反映すると考えられている<sup>20)</sup>。

この調査結果では、3～5検体の算術平均値についてみると、1998年に200pg-TEQ/g以上の濃度であったものが2001年には100pg-TEQ/g近くまで濃度が下がってきている<sup>21)</sup>(図1-5)。いずれの年もダイオキシン類濃度の60%以上をCo-PCBが占めており、1999年と2001年では約7割となっている。また、Co-PCBの中で3,3',4,4',5-PeCB(PCB#126(#はIUPAC番号を示す。以下同じ。))が最も大きな割合を占めている。

以上の調査結果を踏まえると、栄養段階の高い生物であるサメ類の肝臓中のダイオキシン類濃度についても魚介類と同様にダイオキシン類の中でCo-PCBの占める割合が高くなっている。湾内の食物連鎖を通じて特にCo-PCBの蓄積割合が高くなっているものと考えられる。2.4.3で説明するが、海水や底質中ではダイオキシン類濃度の中でCo-PCB濃度が占める割合は数%程度であり、PCDD/PCDFsが大きな割合を占めている。一方、これが生物に摂取されるとCo-PCBの占める割合が特に大きくなる。また、サメ類の肝臓中のダイオキシン類濃度は約100～200pg-TEQ/gのレベルとなっている。これを仮に体重50kgの人が摂取した場合、耐容一日摂取量(TDI)を4pg-TEQ/(kg体重・日)とすると、1～2g/日以上摂取した場合に耐容摂取量を超過するレベルとなっている。生涯、継続的にサメ類の肝臓を食用することは想定しにくいので、このようなリスクは現実的には検討する必要はないと考えられるが、栄養段階の高い生物に高濃度のダイオキシン類が蓄積されていることを再認識する必要がある。このような状況を勘案すると、本研究の対象ではないが、湾内の生物やこれを摂取している鳥類などに与える影響など生態系への影響の観点から対策を充実していくことが今後重要になるものと考えられる。

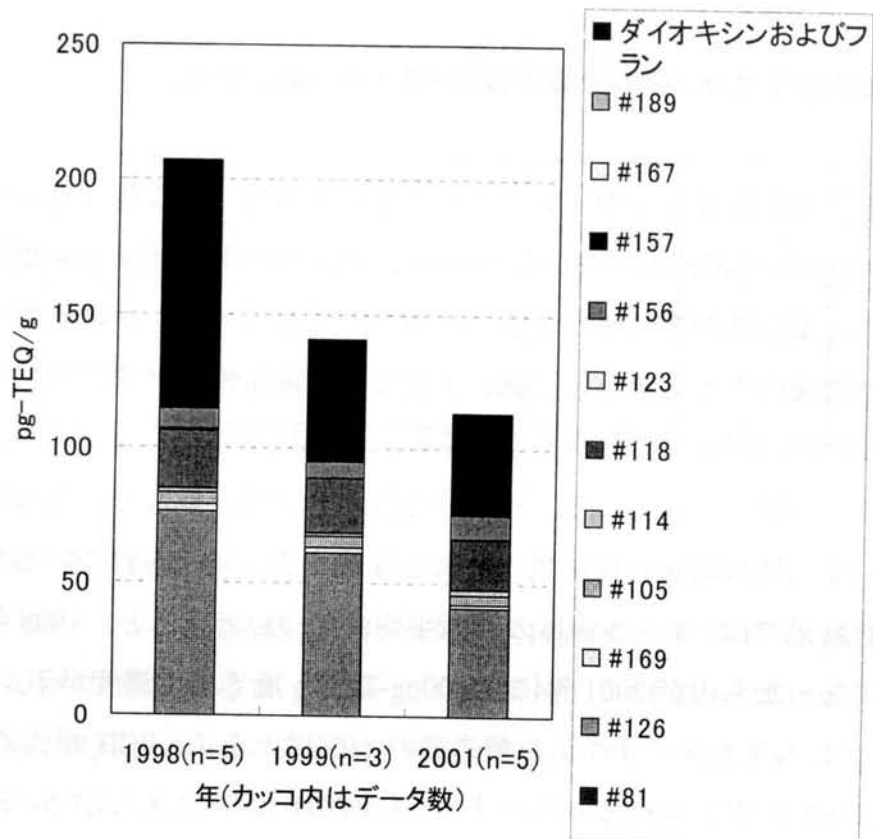


図 1-5 東京湾底生性サメ類の肝臓中のダイオキシン類濃度<sup>21)</sup>

## 1.2 PCBおよびダイオキシン類の排出削減対策の経緯

次にダイオキシン類の排出削減対策や底質汚染対策等について整理した。

### 1.2.1 ダイオキシン類に関する環境基準

「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づきダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（底質の汚染を含む）および土壌汚染に係る環境基準が以下のとおり定められている。

大気	: 0.6pg-TEQ/m <sup>3</sup> 以下
水質（水底の底質を除く）	: 1pg-TEQ/L 以下
水底の底質	: 150pg-TEQ/g 以下
土壌	: 1,000pg-TEQ/g 以下

このうち水質に関する環境基準は、飲用水として耐容一日摂取量（TDI）4pg-TEQ/(kg 体重・日)の1%を飲用水に割り当てるとともに、生物濃縮の観点からの検証・評価が行われ、1pg-TEQ/L 以下として設定されている。

また、水底の底質については、底質の間隙水中の濃度と底質の固相における濃度とが平衡関係にあること、また、振とう分配試験の結果を基礎として間隙水中の濃度が水質の環境基準値以下となることを前提として150pg-TEQ/g 以下と設定されている<sup>22)</sup>。

### 1.2.2 ダイオキシン類排出削減対策

ダイオキシン類については、1983 年、都市ごみ焼却炉のフライアッシュからダイオキシン類が検出されたとの調査結果を契機として環境問題として顕在化した<sup>1)</sup>。このため、1985 年に全国の河川、湖沼および海域における底質と水生生物について、また、1986 年には大気についてダイオキシン類のモニタリングが開始された<sup>1)</sup>。

発生源に関しては、1984 年に廃棄物焼却炉、1990 年に紙パルプ工場に対する実態調査を実施し、その結果を踏まえて、ガイドラインの策定や排出抑制の行政指導が行われた<sup>1)</sup>。さらに、1996 年頃からは廃棄物焼却施設等からの排出による環境汚染を懸念する社会的関心が高まり、健康影響に対するリスクを低減させていくという未然防止の観点から、1997 年にはダイオキシン類を大気汚染防止法上の有害大気汚染物質に指定し、大気への排出抑制対策が開始された<sup>1)</sup>。さらに、1999 年 7 月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が制定され、耐容一日摂取量や水質、底質、大気、土壌に関する環境基準の設定、広範な施設からの排出ガスおよび排水に関する規制、廃棄物処理に関する規制の強化、汚染状況の調査、汚染土壌に係る措置等の総合的な対策を進めるための枠組みが整備され、現在、これに基づく措置が講じられている<sup>1)</sup>。

2000 年 9 月には、「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づき、「我が国における事業活動に伴い排出されるダイオキシン類の量を削減するための計画」が策定されており、2002 年度末のダイオキシン類の削減目標（843 ～ 891pg-TEQ/年）およびその事業分野別の削減目標量が設定されている。2003 年のダイオキシン類の推計排出量は 372 ～ 400g-TEQ/年であり、政策目標は達成されたところであるが、中央環境審議会（2004 年 11 月 12 日）答申<sup>23)</sup>では、ダイオキシン類は環境中で分解しにくく、一度排出されたダイオキシン類は環境中に蓄積されていくこと等から、長期的にそのリスク管理を行っていくことが必要であると提言された。

この内容を踏まえ、2005 年 6 月に同計画の変更が行われ、新たな削減目標量は、2010 年のダイオキシン類の排出総量として、315 ～ 343g-TEQ/年とされ、2003 年比で約 15%さらに削減することとされている<sup>24)</sup>。

### 1.2.3 コプラナーPCB対策

Co-PCB は、ダイオキシン類に含まれるが、PCB の一種でもあり、PCB 製品やものの焼却によって発生する。PCB については、化学的な安定性、絶縁性、不燃性などの特性を有することからトランス、コンデンサー等の絶縁油、熱媒体等幅広い分野で使用されていたが、1966 年以降、世界各地の魚介類や鳥類の体内から PCB が検出されるなど、PCB による環境の汚染が明らかとなる中で、わが国においても、1968 年に、食用油の製造過程において熱媒体として使用された PCB が混入し健康被害を発生させるというカネミ油症事件が起こった<sup>1)</sup>。その後、様々な生物や母乳等からも検出され、PCB による汚染が社会問題となった<sup>2)</sup>。このような状況を踏まえ 1972 年からは PCB の新たな製造はなくなり、さらに、1973 年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(以下「化審法」という。)が制定され、PCB のように環境中で分解しにくく(難分解性)、かつ生物の体内に蓄積しやすいもの(高蓄積性)であり、継続して摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある化学物質による環境汚染を防止するための事前審査制度ならびに製造、輸入、使用等の規制を行う仕組みが設けられた<sup>3)</sup>。なお、「化審法」は、2003 年に改正され、難分解性かつ高蓄積性であり、継続して摂取される場合には、人の健康を損なうおそれのある化学物質に加え、高次捕食動物の生息または生育に支障を及ぼすおそれがある化学物質についても、規制の対象となっている。

既に製造された PCB を処分するため、民間主導による PCB 処理施設の設置の動きがこれまでもあったが、施設の設置に関して住民の理解が得られなかったことなどから、ほぼ 30 年の長期に亘りその多くについて処理が行われず、結果として保管が続いている状況であったと報告されている<sup>4)</sup>。しかしながら、保管が長期にわたっているため、紛失したり、行方不明になったトランスなどもあることが判明し、PCB による環境汚染が懸念されてきた。このため、2001 年 6 月、PCB 廃棄物の確実かつ適正な処理を推進するため、廃棄物を所有する事業者等に保管状況等の届出や一定期間に適正に処分することを義務付ける「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」(以下「PCB 特措法」という。)が公布され、PCB 処理の促進に関する制度面の措置も充実してきてい

る。

#### 1.2.4 ダイオキシン類底質汚染対策の経緯

2002 年 7 月にダイオキシン類による水底の底質の汚染に係る環境基準が告示され、同年 9 月から施行されており、先に説明したとおり公共用水域における底質ダイオキシン類については、都道府県等により 1999 年度に全国的に調査が実施され、その後、2000 年度から常時監視が行われている。

これまで行われた底質ダイオキシン類に係る調査では環境基準を超える底質の汚染が確認されてきており、その対策が急務となっている。このため、環境基準を超える底質のダイオキシン類による汚染が確認された場合には、除去等の対策が必要となるため、2002 年 8 月に「底質の処理・処分等に関する指針」が策定されている。同指針は、汚染底質の除去等の対策に当たっては、底質の性状、当該水域の地形、海象、流況、漁期および漁況等の地域の特性に適合するよう配慮し、二次汚染を発生させることのないよう慎重に対応することとされている<sup>25)</sup>。

河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策については、国土交通省が、「河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル」を基に、公共用水域の底質ダイオキシン類対策への取り組みが進められている<sup>26)</sup>。また、ダイオキシン類の分解無害化技術等の調査研究および技術開発も推進されている<sup>1)</sup>。

港湾整備等のための浚渫の実施に当たって環境基準を超える底質のダイオキシン類による汚染が確認された場合には、その対策を安全かつ的確に実施するために、2003 年 3 月に国土交通省が「港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針」（2003 年 12 月改定）を策定しており、本技術指針等に基づいて、港湾において安全かつ円滑に浚渫工事が実施され、港湾公害防止対策事業として底質ダイオキシン類対策が推進されている<sup>27)</sup>。

#### 1.2.5 PCBおよびダイオキシン類対策の国際的な取り組み

一方、国際的には環境中での残留性が高い PCB、DDT、ダイオキシン類等の POPs（Persistent Organic Pollutants、残留性有機汚染物質）については、一部の国々の取り組みのみでは地球環境汚染の防止には不十分であり、国際的に協調して POPs の廃絶、削減等を行う必要があることから、2001 年 5 月、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム

条約」が採択されている<sup>1)</sup>。

この条約の中では、各国が講ずべき対策として、① PCB 等の製造、使用の原則禁止、②ダイオキシン、PCB 等の非意図的生成物質の排出の削減、③ POPs を含むストックパイル・廃棄物の適正管理および処理、④これらの対策に関する国内実施計画の策定、⑤その他の措置が掲げられている<sup>28)</sup>。この条約第 5 条の規定に基づき、ダイオキシン類排出総量の削減のため、行動計画の作成および実施、利用可能な最良の技術（BAT）および環境のための最良の慣行（BEP）の利用の促進その他の必要な措置を講ずる必要があるとされている<sup>1)</sup>。

また、閉鎖性の高い国際海域の環境保全のため、国連環境計画（UNEP）が「地域海計画」と呼ばれる環境協力を世界の各地域で進めている。現在、全世界で 14 の地域海計画があるが、わが国の周辺海域については、日本海および黄海を対象とする「北西太平洋地域海行動計画」（NOWPAP）が、1994 年に韓国で開催された第 1 回政府間会合において、わが国、中国、韓国およびロシアの 4 カ国により採択され、その後の政府間会合において各種プロジェクトが推進されている<sup>29),30)</sup>。北西太平洋地域においては、海水や生息している生物体内から POPs 等が検出された報告が多くなされており、海洋モニタリングを実施するとともに、汚染源の対策を講じていくことが重要になっており、関係国で各種プロジェクトが実施されている<sup>29),30),31)</sup>。

歴史的にみると地域海計画に関する先駆的な事例としてバルト海沿岸地域の海洋環境保全の取り組みがある。この地域では、東西冷戦時代にあっても海洋環境の保護の問題等について地域的な協力を行ってきたが、バルト海沿岸各国が 1974 年にヘルシンキ条約を締結し、同条約は 80 年に発効している<sup>32)</sup>。同地域でバルト海に流入する汚濁物質量の測定・評価を行うにあたり、各国共通のガイドラインを作成し、統一的なモニタリングの実施によって、科学的データを収集し、各国の汚染・汚濁物質の発生源インベントリーを明らかにする作業が進められた経緯がある<sup>32)</sup>。バルト海はアザラシや魚介類の PCB による汚染が確認されていることが初めて確認された地域でもある。また、POPs も高濃度となっていることが確認されているが、この運命予測等に関する研究は少ないため、この地域に適用できる非定常型のマスバランスモデルを開発して地域内における化学物質の挙動を把握する試みがなされている<sup>33)</sup>。このプロジェクトは EC DGX II 科学研究開発部門が実施しており、国際的な閉鎖性海域における POPs 等の管理政策を進めるための科学的な基礎として構築されている<sup>33)</sup>。

また、「国連海洋法条約」、「廃棄物の海洋投棄の規制等に関するロンドン条約」、「船舶

からの汚染物質等の排出規制等に関するマルポール 73/78 条約」等に基づき、海洋のモニタリングを実施する必要がある、このモニタリングの一つとして環境省は陸上起因の化学物質等による海洋環境への影響を把握すること等を目的として海洋環境モニタリングネットワーク構想に基づき海洋の水質、底質、生物等の調査を実施している<sup>18),19)</sup>。この調査ではダイオキシン類等について東京湾から東京湾外の水域まで連続した水質や底質の調査が実施されている。

以上、PCB およびダイオキシン類に関する国内外の対策について概観した。これまで人の健康保護の観点から環境基準や排出基準等が設定されてきたところであるが、既に環境中に排出されたものや処理・処分が行われずに保管されているものなどストック型の汚染への対応が今後の大きな課題である。特に東京湾等の閉鎖性水域の汚染を考える場合、今後、河川等を通じて流入するダイオキシン類や過去に底質に蓄積したダイオキシン類などによる影響を長期的に把握しつつ、適正な管理を行っていく必要があるものと考えられる。

また、国際的な取り組みとしては、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」に基づく対策が開始されたばかりであり、また、今後「北西太平洋地域海行動計画」に基づき POPs 対策等が推進されることが期待されている。このような国際的な取り組みを進めていくためには、まず、ダイオキシン類等に関する海洋モニタリングを適正に実施していくことが重要であり、このモニタリング結果を基礎として陸上起因の発生源対策を講じることによる対策効果を予測・評価するためのモデルを国際的に協調して構築していく必要があるものとする。

### 1.3 まとめ

本章では、わが国におけるダイオキシン類の大気、水質など環境濃度の現状、東京湾における底質濃度の経年変化、水平分布、魚介類・底生性サメ類中の濃度に関する既存の研究成果等についてとりまとめた。

特徴的な結論は次のとおりである。

- 全国の環境濃度の変遷は、測定ポイント等が異なることから、一概に評価できないが、大気質については、1990 年度以降平均値等は減少する傾向にあるが、公共用水域水質については 98 年度以降、横這いまたはわずかに減少する傾向にある。また、



底質は 1998 年度以降、一定の傾向はない状況である。

- 東京湾底質のダイオキシン類濃度については、2000 ～ 03 年度にかけてほぼ横這いである。ただし、湾中央部および湾口部では、一部の水域を除き改善傾向が確認された。
- 東京湾底質の平面的な分布についてみると、湾奥部の中でも千葉縣市原市沖で比較的濃度の高い地域が認められる。
- 東京湾底質中のダイオキシン類濃度に基づく発生源の推定では、湾内の位置、年代等によりその原因が異なる場合があるが、ダイオキシン、フランでは水田除草剤、燃焼由来、市原港付近の化学製品製造工場等の可能性がある。また、コプラナー PCB については、PCB 製品の影響が大きいことが指摘されている。
- 東京湾の魚介類中ダイオキシン類濃度の中では、いずれの研究でもコプラナー PCB の占める割合が高く、東京湾底生性のサメ類に含まれるダイオキシン類についても同様の傾向が確認された。

また、ダイオキシン類に関する環境基準の設定状況、「ダイオキシン類対策特別措置法」等に基づく排出規制、ダイオキシン類削減目標、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」等に基づく PCB 排出抑制対策、底質の改善対策、国際的な取り組み等の現状についてとりまとめた。

## 参 考 文 献

- 1) 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約関係省庁連絡会議, 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約に基づく国内実施計画, 80pp, 2005.
- 2) 環境庁, 平成 11 年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果について, 2000.
- 3) 環境省, 平成 12 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果, 2001.
- 4) 環境省, 平成 13 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果報告書, 2002.
- 5) 環境省, 平成 14 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果, 2003.
- 6) 環境省, 平成 15 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果, 2004.
- 7) 環境省, 平成 16 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果, 2005.
- 8) Sakurai T, Kima J.G, Suzuki N, Matsuo T, Li D.-Q, Yao Y, Masunaga S and Nakanishi, J, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediment, soil, fish, shellfish and crab samples from Tokyo Bay area, Japan, *Chemosphere* 40, 627-640, 2000.
- 9) Hosomi Masaaki, Matsuo Tomonori, Dobashi Sirou, Katou Sinji and Abe Hirohide, Survey of

dioxins in Tokyo Bay bottom sediment,*Marine Pollution Bulletin* **47**,68-73,2003.

- 10) 吉澤正,石渡康尊,半野勝正,仁平雅子,小倉久子,依田彦太郎,原雄,市原港底質を汚染したダイオキシン類発生源の東京湾へ与えた影響,千葉県環境研究センター年報第4号(平成16年度),190-195,2006.
- 11) 益永茂樹,東京湾ダイオキシン類の汚染の変遷,*海洋と生物* **26**,403-409,2004.
- 12) 小倉勇,底質中コプラナー PCB の汚染要因の解析,*海洋と生物* **26**,418-426,2004.
- 13) 飯村文成,佐々木裕子,津久井公昭,吉岡秀俊,東野和雄,竹田宣人,葛西孝司,東京湾におけるダイオキシン類汚染,東京都環境科学研究所年報 2001,112-120,2001.
- 14) 小林憲弘,益永茂樹,中西準子,河川水中ダイオキシン類の発生源と挙動の解析,*水環境学会誌* **26**,655-662,2003.
- 15) Masunaga S,Yao Yuan Ogura Isamu,Sakurai Takeo and Nakanishi Junko,Source and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo Bay basin,*Chemosphere* **53**,315-324,2003.
- 16) 水産庁,平成11年度～平成14年度魚介類中のダイオキシン類の実態調査について(平成11年度～平成14年度分総括報告),2003.
- 17) Naito Wataru,Jin Jiancheng,Kang Youn-Seok,Yamamuro Masumi,Masunaga Shigeki and Nakanishi Junko,Dynamics of PCDDs/DFs and coplanar-PCBs in an aquatic food chain of Tokyo Bay,*Chemosphere* **53**,347-362,2003.
- 18) 海洋環境調査検討会,海洋環境モニタリングネットワーク構想について,1997.
- 19) 志々目友博,海洋環境モニタリングネットワーク構想の推進について,*環境衛生工学研究* **12**,103-108,1998.
- 20) 財団法人環日本海環境協力センター,海洋環境モニタリング指針,pp.38-43,2000.
- 21) 国立環境研究所.環境 GIS 環境モニタリングデータベース,  
<http://www-gis.nies.go.jp/kaiyo/top.asp>.
- 22) 中央環境審議会,ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質の汚濁のうち水底の底質の汚染に係る環境基準の設定等について,2002.
- 23) 中央環境審議会大気環境部会,ダイオキシン類の測定における簡易測定法導入のあり方について(中央環境審議会答申),2004.
- 24) 環境省,我が国における事業活動に伴い排出されるダイオキシン類の量を削減するための計画,2005.
- 25) 環境省,底質の処理・処分に関する指針,2002.

- 26) 国土交通省河川局河川環境課, 河川, 湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル (案) , 2005.
- 27) 国土交通省港湾局, 港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針, 2003.
- 28) 環境省資料.
- 29) 志々目友博, 海洋環境保全の取り組みについて, *環境衛生工学研究* **11**, 30-44, 1997.
- 30) 志々目友博, 北西太平洋地域海行動計画の現状と今後の課題, *環境衛生工学研究* **13**, 166-171, 1999.
- 31) 石飛博之, 宮崎正信, 水野理, 北西太平洋地域海行動計画に基づく活動と展望, *環境衛生工学研究* **18**, 107-112, 2004.
- 32) 青正澄, バルト海沿岸地域の環境政策・環境協力取り組み～海洋環境問題を中心として～, *生活と環境* **49**, 20-25, 2004.
- 33) Wania F., Persson J., Di Guardo A. and McLachlan M., The POPCYCLING-Baltic Model A Non-Steady State Multi compartment Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Baltic Sea Environment, 81pp., 2000.

## 第2章 沿岸域におけるダイオキシン類の挙動のモデル化等に関する既往研究

厚生労働省によるダイオキシン類の一日摂取量調査<sup>1)</sup>によれば、人のダイオキシン類摂取総量のうち、魚介類の占める割合が食品全体の約 86%となっている。この調査結果では、ダイオキシン類の摂取量の全国平均値は、わが国の耐容一日摂取量 (TDI) を下回っているが、水質および底質のダイオキシン類による汚染を改善し、魚介類への蓄積量を削減することが重要である。特に、底質に蓄積されているダイオキシン類の挙動については、必ずしも明確になっていない点が多く、底質を含む水系における挙動を明確にすることが課題となっている<sup>2),3)</sup>。本章においては、底質中およびその他の環境中における化学物質の挙動をモデル化するための既存の知見や魚介類等の水生生物へのダイオキシン類の蓄積性等に関する知見をレビューした。

### 2.1 底質中におけるダイオキシン類等のピーク濃度発生時期

東京湾の底質中のダイオキシン (以下「PCDD」ともいう。), フラン (以下「PCDF」ともいう。), コプラナー PCB (以下「Co-PCB」ともいう。) 等のコアサンプル中の濃度分布については、1998 年に実施された環境庁による調査<sup>4)</sup>の他、1995 年に実施された Yamashita らの研究<sup>5)</sup>、2000 年に実施された Hosomi らの研究<sup>6)</sup>等がある。環境庁の調査結果では、ダイオキシン、フラン、コプラナー PCB のいずれについても底質中でピーク濃度が発生する時期は、1980 年代の初めから中葉になっている。Yamashita らの研究<sup>5)</sup>は、調査時期は異なるが、環境庁の調査地点の一つとほぼ同じ地点で実施されている。その調査結果においても底質中のダイオキシン類の濃度のピークが発生する時期は、1980 年頃になっており、環境庁の調査結果と同様の傾向を示している。この研究では、ダイオキシン類の他に底質中の PCB 濃度についても測定しており、この濃度のピークが発生する時期も 80 年代初めになっている。

また、Hosomi らの研究<sup>6)</sup>では、東京湾の湾奥から湾の中部にかけて合計 5 箇所でもコアサンプリングが実施されており、ダイオキシン、フランおよびコプラナー PCB の濃度が測定されている。この中で、最も湾奥部の地点においては、ダイオキシン等の濃度のピークが発生する時期は 1980 年頃になっている。この他、水域は異なるが、複数の研究結果でダイオキシン類のピーク濃度が発生する時期が 80 年代以降となることが確認されてい

る。

酒井ら<sup>9)</sup>によって琵琶湖北湖と大阪湾淀川沖において実施された底質中のダイオキシン類の濃度等の調査では、底質中におけるピーク濃度の発生する時期はそれぞれ 80 年代と 90 年代と報告されている。

佐藤ら<sup>10)</sup>は、琵琶湖の底質コア中の年代別のダイオキシン類濃度を測定しているが、農薬の PCP と CNP の利用が始まった 1960 年代から急激に底質コアサンプル中のダイオキシン類濃度が上昇し、80 年代前半にピーク濃度となり、90 年代に使用が中止されてからもやや尾を引く形で高い濃度となっているが、近年は減少傾向を示していると報告している。

交通エコロジー・モビリティ財団が実施した瀬戸内海（播磨灘）におけるダイオキシン類分布調査報告<sup>11)</sup>によれば、播磨灘の 5 地点でダイオキシン類に関するコアサンプルの分析が実施されている。この結果では、ダイオキシン類の濃度のピークが発生している時期は、1977 年が 1 地点、1981 年が 1 地点、1985 年が 2 地点、1997 年が 1 地点となっている。

Okumura ら<sup>10)</sup>が 2002 年に仙台湾底質のコアサンプルを分析した結果では、PCDD、PCDF および Co-PCB のいずれも 1980 年代半ばにピーク濃度が発生している。PCDD および PCDF については、主要な汚染源と想定している農薬 CNP および PCP の宮城県における出荷量のピークはそれぞれ 1975 年および 1970 年であり、また、国内の Co-PCB の汚染原因と想定される PCB の需要量ピークは 1970 年であるため、タイムラグが発生していることを指摘しており、この原因として宮城県内から仙台湾に流入する時間であると推定している。

また、海外の研究例では、Kjeller ら<sup>11)</sup>はバルト海の底質コアサンプル中の PCDD/PCDFs を測定しているが、この結果では 1970 年代に急上昇を始め、1978 年にピークを示し、85 年に減少に転じる傾向があったことを示している。

ダイオキシン類について、陸上における発生源を想定すると、1980 年代に底質中にピーク濃度が発生することを説明することは難しい。第 1 章で述べたとおり、ダイオキシン、フランの発生源としては、1960 年代～ 80 年代前半にかけては水田除草剤である PCP や CNP による影響、さらに市原港の化学製品製造業に由来する可能性が高く、また、Co-PCB は、PCB 製品の影響が考えられる。このように物質によって発生源は異なるものと考えられる。ただし、底質中濃度のピークが形成されている 1980 年代初めについては、PCDD、PCDF および Co-PCB に関する発生源と推定されるものから排出される量がピークになっ

ていた時期とは考えにくいことから、環境中へ排出された時期と底質中濃度のピークの時期の間にタイムラグが存在するものと考えられる。

排出量のピーク時期と環境中の底質中濃度ピークが発生する時期がずれることについては、他の物質でも認められている。「ダイオキシン類対策特別措置法」の規制対象物質として検討されている臭素化ダイオキシン類について東京湾のコアサンプル分析を実施した研究<sup>12)</sup>では、関連する主な製品である DeBDE の生産量は 1990 年代初めにピークに達している。一方、沿岸底質コア中の PBDE 汚染濃度は、約 10 年後にピークになっていることが示唆されたことが報告されている<sup>12)</sup>。

このように、発生源から底質に至り底質中の濃度分布が形成される過程で、何らかの時間的なずれが生じている可能性がある。Masunaga ら<sup>13)</sup>は、農薬に含まれた PCP と CNP 由来のダイオキシン類について、底質中の濃度ピークが発生する時期を調査している。この研究では陸上においてそれぞれの農薬が使用されたピークの時期と比較して、底質コア中の分析結果では数年のタイムラグが認められ、かつ、底質中の濃度は急激に減少していないことを報告している。この中で、農薬の流出する割合を想定しつつ、ピーク時期がずれることを説明している<sup>13)</sup>。この研究では、この流出の原因として表面流出、揮発、分解等によることを想定しているが、この他、底質における鉛直方向の混合による影響もあり得ることを指摘している<sup>13)</sup>。ただし、第 1 章で説明したとおり、東京湾底質中のダイオキシン類は、市原市沿岸域からの工場の影響もあることを指摘している文献もあることから、農薬の流出のみで説明することの妥当性は慎重に検討する必要があるものと考えられる。

東京湾底質コアサンプル中のダイオキシン類濃度のピークは、1980 年代前半に認められるものが多い一方で、飯村ら<sup>14)</sup>や Yao ら<sup>15)</sup>の研究のように 1970 年代前半にピーク濃度が確認されている結果もある。彼らの調査地点は第 3 章 図 3-1 で示す St-D 地点の近くとなっているが、調査によって同じ東京湾内の近い調査地点であってもピーク濃度が発生する年代が異なるケースが確認されている。この点を踏まえると、調査地点の底質の擾乱の状況等（生物的な擾乱の他、船舶の航行等にもなう物理的な擾乱等）によって、Pb<sup>210</sup> で計測した底質の年代が見かけ上ずれることが大きな原因になる可能性がある。

また、Co-PCB と類似の挙動を示すと考えられる PCB について東京湾底質鉛直方向の濃度分布を測定した研究がある。たとえば、橋本ら<sup>16)</sup>が東京湾の底質中の PCB 分布・堆積をモデル化している。この研究では多摩川河口沖のコアサンプルにより底層内の PCB 濃度分布を示しており、1970 年代前半にピーク濃度が発生していることを示している。なお、彼らは底質鉛直方向の PCB 濃度分布を再現できるよう、河川から海域へ流入する

PCB について湾内水平方向の拡散と懸濁粒子の沈降プロセス等を考慮したモデルを構築しているが、この研究では河川から海域に流入する PCB 負荷が 1970 年代前半に最大となっていることを仮定し、底質鉛直方向の濃度分布が再現できることを示している。Co-PCB が PCB の中に含まれることを勘案すると、東京湾の海水中を沈降する物質中に含まれる Co-PCB 濃度が 1970 年代前半にピークになっていた可能性が高いと考えられる。

さらに第 3 章で示すとおり、環境庁<sup>4)</sup>の調査と同じ東京湾の 2 地点で採取されたコアサンプル中の Cs<sup>137</sup> 濃度分布が測定されている。いずれの地点も Cs<sup>137</sup> 濃度のピークが発生する時期は 1970 年代初めとなっていた。Cs<sup>137</sup> の主な発生源である大気中のフォールアウトのピークの時期が 1960 年代初めであったことを勘案するとダイオキシン類と同様に 10 年程度のタイムラグが生じている。このようにダイオキシン類と Cs<sup>137</sup> のいずれについても発生源は各々異なるにもかかわらず、いずれも 10 年程度のタイムラグが発生している。

さらに、真田ら<sup>17)</sup>は、東京湾の底質を対象として研究した結果、Pb<sup>210</sup> より推定される堆積速度については生物や物理的な影響で擾乱を受けている場合には、推定される堆積速度は誤差が大きくなることを指摘している。

以上の研究結果等を踏まえると、ダイオキシン類が土壌粒子や SS に吸着されて流域内や湾内を移動することに一定の時間がかかることもあり得ると考えられるが、この現象だけでタイムラグが 10 年程度発生すると仮定することは難しく、底質中の擾乱によりタイムラグが発生していることが最も大きな要因の一つであると考えられる。

このため、本研究では、底質中における生物的擾乱や物理的な擾乱等による影響を考慮した底質中の化学物質の挙動をモデル化することを中心として、タイムラグを説明できるモデルを構築することとした。

表 2-1 既往研究における底質中のピーク濃度発生時期等

文献	水域	対象物質	サンプリング 時期	ピーク 年
環境庁 (1999) <sup>4)</sup>	東京湾	PCDD/PCDFs Co-PCB	1998年	1981年 1983年
Yamashitaら (2000) <sup>5)</sup>	東京湾	PCDD/PCDFs Co-PCB	1995年	1981- 1983年
Hosomiら (2003) <sup>6)</sup>	東京湾	PCDD/PCDFs Co-PCB	2000年	1962年 1965年 1980年 1999年 1999年
酒井ら (1999) <sup>7)</sup>	大阪湾	PCDD/PCDFs Co-PCB	1997年	1993年
佐藤ら (2005) <sup>8)</sup>	琵琶湖	PCDD/PCDF Co-PCB	2004年	1980年 代
交通エコロジー・モ ビリティ財団 (2001) <sup>9)</sup>	播磨灘	PCDD/PCDFs Co-PCB	2001年	1977年 1980年 1985年 1997年
Okumuraら (2004) <sup>10)</sup>	仙台湾	PCDD/PCDFs Co-PCB	2002年	1987年
Kjellerら (1995) <sup>11)</sup>	バルト海	PCDD/PCDFs Co-PCB	1988年	1978年
崔ら (2003) <sup>12)</sup>	東京湾	PBDE	2001年	2000年 頃

## 2.2 沿岸域底質中の化学物質の挙動に関するモデル

東京湾のダイオキシン類濃度分布の特徴である 1970 年代に急激に濃度が増加し、80 年代の初めにおけるピーク濃度を経て、その後はなだらかに減少していくパターンは、他の地域でも確認されている。また、このようなパターンは特定の年代に突然生物が絶滅した後、当該年代以降の層で当該生物が確認されるパターンや PCB, DDT のように規制により特定の年代で使用が禁止された物質に関する底質中濃度のパターンなどについても類似



のものが確認されている。たとえば、Venkatesan ら<sup>18)</sup>や Lefkovitz ら<sup>19)</sup>等の研究の中でも示されている。

また、Van Metre らの研究<sup>20)</sup>では、米国の 11 の貯水池底質におけるコアサンプル中の PCB, DDT, Cs<sup>137</sup> の各濃度について調査しており、これらの化学物質の使用等が禁止された後、半減期が 10 年程度でなだらかに減衰している傾向が報告されている。米国の異なる地点でサンプリングされたコアサンプルであるにもかかわらず、ほぼ同じくらいの半減期になっていることが報告されており、これらは、河川における浸食、運搬、底質中の混合等による影響が生じていると結論している<sup>20)</sup>。

さらに、底質内の生物的擾乱等が原因で、本来存在する可能性の低い底質層内で化学物質や化石が発見される場合が確認されており、歴史的には遠海や深海の底質を対象としたモデル等が開発されてきた経緯がある。

### 2.2.1 底質内の完全混合モデル

まず、底質中の化学物質の挙動を説明するために底質の表層から一定の厚さを混合層と仮定するモデルが提案されている。このモデルについては、遠海の底質を対象として開発が行われてきた経緯がある。Berger ら<sup>21)</sup>は、遠海における底質の表層からの一定の厚さの層では生物的擾乱等により完全に混合されることを前提としたモデルを開発し、長期的な底質の年代測定等を行ううえで生物的擾乱等による影響を考慮する必要があることを提案している。この研究では、深海において生物的擾乱により古い時代の生物が、生息していた時期より新しい年代の層において確認されることを説明している。底質の上層の一定の厚さを均質な層 (Homogeneous Layer) として設定し、確率論を基礎として、古い時代の生物は、生物が絶滅後、生物的擾乱により指数関数的に減少していくことを論じている。指数関数的に減少するパターンは、ある時期に生物の出現とともに急激に生物濃度が上昇し、その後ピークを経て、生物の絶滅後、なだらかに指数関数的に生物濃度が減少することを説明している<sup>21)</sup>。この完全混合層を前提としたモデルについては、Stolzenbach ら<sup>22)</sup>がボストン湾の PAH について適用した事例がある。

表 2-2 底質中の化学物質等挙動モデル比較

文献	モデル等の概要	適用水域	対象物質等
Goldbergら (1962) <sup>30)</sup>	深海の底質中に含まれる Ionium と Thorium の濃度比の定常的な状態を仮定し、生物学的擾乱等による拡散、底質が堆積することによる移流および放射性物質の崩壊を考慮した移流・拡散方程式により定常解を解析的に求める方法を採用したモデル	遠海底質	Io Th
Bergerら (1968) <sup>21)</sup>	底質の表層から一定の厚さの層では生物学的擾乱等により完全に混合することを想定したモデル	遠海底質	生物の出現等
Guinassoら (1975) <sup>31)</sup>	生物学的擾乱等による拡散、底質が堆積することによる移流および放射性物質の崩壊を考慮した移流・拡散方程式を級数展開により求める方法を採用したモデル	深海底質	沿岸底質中の生物
Bergerら (1977) <sup>23)</sup>	底質の表層から一定の厚さの層では生物学的擾乱等により完全に混合することを仮定したモデルを基礎として擾乱がなかった場合の濃度分布を推定するモデル	遠海底質	酸素同位体
Goreau (1977) <sup>27)</sup>	信号理論を活用し推定するモデルの概要を解説	遠海底質	-
Pengら (1979) <sup>34)</sup>	Guinassoら (1975) のモデルを差分化して適用したモデルであり、拡散係数は指数関数的に深度に応じて減少するモデル	遠海底質	C <sup>14</sup>
Goreau (1980) <sup>27)</sup>	信号理論を活用し底質中の酸素同位体濃度を基礎として70万年前から現在に至るまでの間の気候変動の影響を推定するモデル	遠海底質	酸素同位体
Olsenら (1981) <sup>36)</sup>	Pengら (1979) の開発したモデルと同じ	ハドソン川河口	Cs <sup>137</sup> Pu <sup>239,240</sup>
Officerら (1982) <sup>33)</sup>	生物学的擾乱等による拡散、底質が堆積することによる移流および放射性物質の崩壊を考慮した移流・拡散方程式を級数展開により求める方法を採用したモデル	ミシガン湖等	Cs <sup>137</sup> Pu <sup>239,240</sup>
Jonesら (1982) <sup>24)</sup>	入力信号をBergerら (1968) の開発したモデルに入力し、得られた底質中の鉛直分布を基礎として逆に入力信号を推定するプロセスを経ることにより、Bergerらのモデルでは実際より過大評価になることを指摘	遠海底質	酸素同位体 CaCO <sub>3</sub>
Officerら (1982) <sup>33)</sup>	生物学的擾乱等による拡散、底質が堆積することによる移流および崩壊を考慮した移流・拡散方程式を級数展開により求める方法を採用したモデル	深海底質	火山の爆発に伴う灰
Schiffelbein (1985) <sup>25)</sup>	底質中の混合過程を低域通過フィルター (low-pass filter) と見なし、海底に沈降する物質を入力、また、底質中に形成される濃度分布を出力と想定した。この入出力関係を前提として信号理論を基礎として推定するモデル	遠海底質	酸素同位体
Christensenら (1986) <sup>37)</sup>	生物学的擾乱等による拡散、底質が堆積することによる移流および崩壊を考慮した移流・拡散方程式に採用する底質鉛直方向の拡散係数のモデル化の比較	ヒューロン湖およびミシガン湖	Pb <sup>210</sup> Cs <sup>137</sup>
Fukumoriら (1992) <sup>35)</sup>	生物学的擾乱等による拡散、底質が堆積することによる移流および崩壊を考慮した移流・拡散方程式を有限要素法により求める方法を採用したモデル	ミシガン湖	Cs <sup>137</sup>
Van Metreら (1998) <sup>20)</sup>	米国の11貯水池底質で化学物質が禁止された後の底質中の濃度の半減期が10年程度となることを指摘	貯水池底質	PCB DDT Cs <sup>137</sup>
Fullerら (1999) <sup>29)</sup>	Christensenら (1987) のモデルをサンフランシスコ湾の底質に適用	サンフランシスコ湾	Pb <sup>210</sup> Th <sup>234</sup> Cs <sup>137</sup> Pu <sup>239,240</sup>
Stolzenbachら (2001) <sup>22)</sup>	底質の表層から一定の厚さの層では生物学的擾乱等により完全に混合することを想定したモデル	ボストン湾	PAH

Berger ら<sup>23)</sup>は、深海の底質中の酸素異性体濃度の変遷を説明するために、1968 年に開発した混合層モデル<sup>21)</sup>を基礎として、生物的擾乱がなかった場合の濃度分布（original concentration）を求めることを試みている。

この方法は次の式に基づき生物的擾乱がなかった場合の濃度を求めている。

$$dc = (c_0 dl - c dl) / m \quad (2-1)$$

$c$ : 混合層内の濃度

$c_0$ : 海水中から底質に沈降する濃度

$dl$ : 混合層内の薄い層の厚さ

$m$ : 混合層厚さ

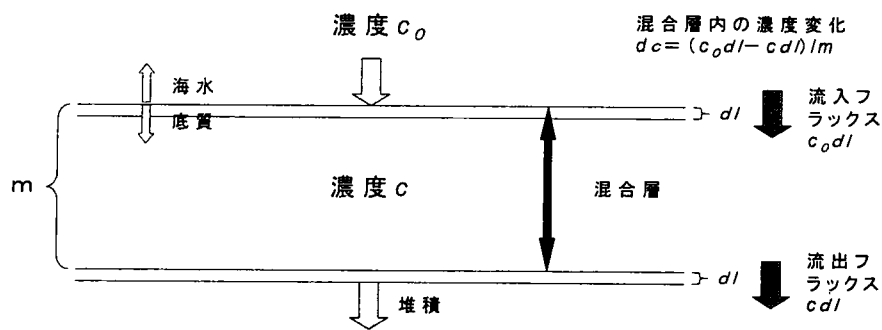


図 2-1 Berger らの底質中混合モデルの概念図 (Berger ら<sup>23)</sup>)

上式の両辺を  $dl$  で割ることにより次式を得る。

$$c_0 = c + c' m \quad (2-2)$$

$$c' = \frac{dc}{dl} \quad (2-3)$$

すなわち、生物的擾乱がなかった場合の濃度は、混合層の厚さに濃度勾配を乗じたものを混合層内の濃度（コアサンプル中の濃度）に加えたものに等しくなるものと仮定して

計算されている。

ただし、Berger ら<sup>23)</sup>により実施された以上の方法については、後ほど Jones ら<sup>24)</sup>により、生物的擾乱による影響を過大評価しているとの批判を受けている。このような批判を踏まえ、Berger らと同じ研究所の Schiffelbein<sup>25)</sup>は、深海底質中の  $O^{18}$  を指標として底質における混合過程を低域通過フィルター (low-pass filter) と見なし、入出力関数を応用した手法によりモデル化を行っている。このような信号理論を活用した研究として、同じ深海底質中の  $O^{18}$  を指標とした研究が Goreau<sup>26),27)</sup>によって実施されている。

## 2.2.2 底質中拡散過程のモデル化

Christensen ら<sup>28)</sup>は、次のような底質中の拡散項を活用して、生物的擾乱がなかった場合の濃度の推定を行っている。

$$c(z - \omega\Delta t, t - \Delta t) = c(z, t) - D\Delta t \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} \quad (2-4)$$

$D$  : 底質中の拡散係数

$\omega$  : 堆積速度

$t$  : 時間

$z$  : 鉛直方向の深度

$c$  : 混合層内の濃度

さらに Christensen ら<sup>28)</sup>は、底質の基礎方程式、底質中に含まれる化学物質の基礎方程式、底質みかけ密度 ( $\rho$  : bulk density)、底質中の拡散係数 ( $D$ ) に関する関係式を基礎として、底質中の間隙率 ( $\phi$ )、 $Pb^{210}$  濃度、 $Cs^{137}$  濃度の分布を再現している。ちなみに、基礎式は次のとおりである。

$$-\frac{\partial}{\partial z}(\omega\rho) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial\rho}{\partial z}\right) = \frac{\partial\rho}{\partial t} \quad (2-5)$$

$$-\frac{\partial}{\partial z}(\omega\rho c) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial(\rho c)}{\partial z}\right) - \lambda\rho c = \frac{\partial(\rho c)}{\partial t} \quad (2-6)$$

$$\rho = (1 - \phi)\rho_s \quad (2-7)$$

( $\rho_s$ は底質土壌の密度、 $\phi$ は間隙率)

$$\rho = \rho_\infty - \rho_1 \exp(-\alpha z) \quad (2-8)$$

$$D = D_0 \exp(-z^2 / 2\sigma^2) \quad (2-9)$$

上の式において、 $c$ は化学物質のコアサンプル中の濃度である。また、これらの中には、パラメーター $\alpha$ 、 $\sigma$ 、 $D$ などがあり、これらについては実測された間隙率、 $\text{Pb}^{210}$ および $\text{Cs}^{137}$ のコアサンプル中濃度分布にフィットするような曲線を求めることによりこれらのパラメーターを求めている。

なお、Fullerら<sup>29)</sup>も同じモデルを利用して、サンフランシスコ湾底質中の $\text{Pb}^{210}$ 、 $\text{Th}^{234}$ 、 $\text{Cs}^{137}$ および $\text{Pu}^{239,240}$ の鉛直プロファイルのモデル化を行っている。

底質中の混合過程に関し、底質中の拡散係数を導入し説明する方法は、歴史的にはGoldbergら<sup>30)</sup>やGuinassoら<sup>31)</sup>の研究がある。底質混合層内における生物的擾乱等による混合の影響を渦拡散係数に類似した拡散係数を用いて記述したことに始まっている。Goldbergら<sup>30)</sup>は、深海の底質中に含まれる Ionium と Thorium の濃度比の定常的な状態を仮定し、生物的擾乱等による拡散、底質が堆積することによる移流および放射性物質の崩壊を考慮した移流・拡散方程式により定常解を解析的に求める方法でモデル化を行っている。

一方、Guinassoら<sup>31)</sup>や Officerら<sup>32),33)</sup>は、底質中の移流・拡散方程式の非定常解を級数展開により求める方法によりモデル化を行っている。ただし、生物的擾乱等による拡散係数については、底質の深さに関係なく一定の値を与えて計算しており、この点について単純化しすぎている点を自ら指摘している。

Pengら<sup>34)</sup>は、Guinassoら<sup>31)</sup>のモデルを深海における $\text{C}^{14}$ に適用している。このモデルでは、表層近くの混合層内では、一定の値の拡散係数を仮定し、混合層の下層では指数関数的に拡散係数が減少していくことを仮定して数値計算を行っている。さらに Fukumoriら<sup>35)</sup>

は、この指数関数的に拡散係数が減少するモデルをミシガン湖底質に適用し、有限要素法により  $\text{Cs}^{137}$  の鉛直方向の濃度分布を厳密に再現することを試みている。

Olsen ら<sup>36)</sup>は、Peng ら<sup>34)</sup>の開発したモデルを米国ハドソン湾の底質中の  $\text{Cs}^{137}$  および  $\text{Pu}^{239,240}$  に適用している。大気中の降下物中に含まれる放射性物質と上流の原子力発電所からの低いレベルの放射性物質の放出量のデータ等を基礎として、底質中の  $\text{Cs}^{137}$  等の濃度分布のモデル化を行っている。

また、生物的擾乱等による底質中の拡散係数のモデル化については、表層からの深度に応じて、次に示す Half-Gaussian 型や指数関数型で係数が変化するモデルが提案されている<sup>37)</sup>。

(Half-Gaussian型)

$$D(z) = D_0 \left\{ \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{1}{p 2^{\frac{1}{2}}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{(z/z_m) - 1}{p 2^{\frac{1}{2}}} \right) \right) \right] \right\} \quad (2-10)$$

(指数関数型)

$$D(z) = D_0 \exp(-z/a) \quad (2-11)$$

$D_0$ : 底質表層における底質中の拡散係数の最大値 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

$a$ : 有効混合層厚さ ( $\text{cm}$ )

$p$ :  $p = \sigma / z_m$  ( $\sigma$ は、標準偏差 ( $\text{cm}$ )、また  $z_m$ はガウス関数を積分した時の平均深度 ( $\text{cm}$ ))

この拡散係数のモデル化による計算結果の違いについては、Christensen ら<sup>37)</sup>が詳細に検討している。 $\text{Pb}^{210}$  や  $\text{Cs}^{137}$  を指標として米国のヒューロン湖やミシガン湖の底質で検証した結果では、実測値を最も良好に反映できるモデルの型は検証した地点によって異なっていること等が報告されている。

また、拡散係数等の決定方法については、 $\text{Pb}^{210}$  や  $\text{Cs}^{137}$  の底質鉛直分布を適正に説明できる値をキャリブレーションにより設定する方法や次の定常的な状態を仮定し、①底質中の混合は無視できる場合、②堆積速度と比較して混合の影響が大きい場合のそれぞれについて簡略的に次の式で推定する方法がある<sup>38)</sup>。

$$-\omega \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \lambda c = 0 \quad (2-12)$$

$\omega$  : 底質の堆積速度 (cm/年)

$c$  : 底質中の対象物質の濃度 (pg/g)

$\lambda$  : 崩壊定数等 (1/年)

$D$  : 生物的擾乱等による底質中における拡散係数 (cm<sup>2</sup>/年)

上の式(2-12)の解は次の式で示される<sup>38)</sup>。

$$\omega = \frac{\lambda z}{\ln \frac{c_0}{c_z}} - \frac{D}{z} \left( \ln \frac{c_0}{c_z} \right) \quad (2-13)$$

ここで、 $C_0$  は底質の表層における対象物質濃度 (pg/g) であり、 $C_z$  は、底質表層から測定した深度  $z$  における対象物質濃度 (pg/g) である。

①底質中の混合は無視できる場合<sup>38)</sup>

式(2-13)中の  $D=0$  であることから、底質中の堆積速度は次のとおりである。

$$\omega = \frac{\lambda z}{\ln \frac{c_0}{c_z}} \quad (2-14)$$

②堆積速度と比較して混合の影響が大きい場合<sup>38)</sup>

式(2-13)の中で堆積速度と比較して生物的擾乱等による混合が強い場合 (i.e.,  $\omega^2 \ll \lambda D$ )、次式で底質中の拡散係数を予測することができる。

$$D = \lambda \left( \frac{z}{\ln \frac{C_0}{C_z}} \right)^2 \quad (2-15)$$

この他、鉛直方向の混合過程のみならず、水平方向の混合過程も含めたモデル化等も提案されており<sup>39)</sup>、鉛直方向のみのモデル化では不十分であることを指摘している。さらに、底質中の粒子と間隙水中の化学物質の移動についてモデル化した研究<sup>40)</sup>や生物的擾乱を拡散的なプロセスとしてではなく、移流プロセスとして取り扱う研究<sup>41)</sup>等もある。これらの

モデルは、既存の底質コアサンプル分析結果では、モデル化するにあたって必要となる情報が得られないため、モデルの適用については今後の検討課題である。さらに、生物的擾乱等による底質中の拡散係数について海水中の拡散係数を基礎として求める試みもなされている<sup>42)</sup>。

### 2.2.3 逆問題として海水中を沈降する物質中濃度を推定する手法

過去に海水中から底質に沈降した粒子が、何年くらいその後の年代の層に残存するか推定するための試みとして逆畳込 (deconvolution) 法により影響の度合いを推定する試みが実施されている。この方法は、Van Green ら<sup>43)</sup>、Fuller ら<sup>29)</sup>や Christensen ら<sup>44)</sup>によって実施されている。逆畳込法は、逆問題 (inverse problem : コアサンプル中濃度分布を基礎として、逆に海水中から底質に沈降する物質中の濃度を求めるとともに、これらの各年代の沈降物がコアサンプル中の各層の濃度分布にどの程度寄与しているか定量的に求めるもの) として取り扱われている。この逆問題は、沿岸域の底質のみならず、遠海の底質の生物的擾乱の影響を推定するため、様々な研究が進められてきた。たとえば、Schiffelbein ら<sup>45)</sup>や Goreau<sup>27)</sup>により報告されている。

基本的な考え方は、入出力応答システムのモデル化を応用して、応答特性を求めるものである。底質中の注目している物質の濃度  $s(z,t)$  は、畳込み積分 (convolution integral) により表現されることを仮定する<sup>44)</sup>。

$$s(z,t) = \int_0^t S_0(z,t-\tau) f(\tau) d\tau \quad (2-16)$$

$S_0(z,t-\tau)$ : インパルス応答

$f(\tau)$ : 時間  $\tau$  において沈降し底質に流入するフラックス

離散的にこの積分を表現すると次のとおりになる<sup>44)</sup>。

$$S_{in} = \sum_{j=1}^n E_{ij} F_{n+1-j} \quad (2-17)$$

$i = 1, 2, 3, \dots, n$



ここで  $S_{in}$  がコアサンプル中の濃度，行列  $E_{ij}$  は海水中から底質に沈降する 1 単位のフラックス (unit influx) が  $S_{in}$  の分布に与える寄与率を示す行列（インパクトマトリックス）である。また， $F_{ij}$  は，時間  $j$  において海水中を沈降し，底質に流入するフラックスである。

$E_{ij}$  を求めるためには，たとえば，式 (2-5)～(2-9) の基礎式に基づき，まずはじめに拡散係数等のパラメーターを決め，この式に，1 単位のフラックスを入力することにより，出力（底質中の濃度分布）を求め，この入出力特性を利用して行列  $E_{ij}$  を求める<sup>44)</sup>。この  $E_{ij}$  を求めた後は，この逆行列を  $S_{in}$  に乗じることにより， $F_{ij}$  を求める手法がある<sup>44)</sup>。ただし，逆行列を求める手法については，底質中濃度の測定値にノイズ等がある場合，安定した解が得られる逆行列を求めることが不可能となる。Christensen ら<sup>44)</sup>は 150 年間に堆積した底質コア中の濃度を 15 年間ずつ合計 10 層に分類し，各層の中で 15 年間の濃度平均を求め，これにより求められた 10 個の濃度データを基礎として逆行列を求める手法を採用している。15 年間の濃度平均を求めることによりノイズ等が平滑化され，逆行列を求めることが可能になったものと考えられる。

逆行列を求める方法のほか，フーリエ変換の畳込の定理を利用して求めることも可能である。二つの関数  $S_0(t)$  と  $f(t)$  とそれらのフーリエ変換された関数をそれぞれ  $S_0(w)$ ， $F(w)$  とすれば，二つの関数の畳込（または合成積）は次のとおりである<sup>25)</sup>。

$$s_0 * f = \int_{-\infty}^{\infty} s_0(t-\tau)f(\tau)d\tau \quad (2-18)$$

畳込定理は次のとおりである。

$$s_0 * f = S_0(w)F(w) \quad (2-19)$$

したがって，アウトプットされたシグナル(底質の場合，底質中の濃度分布)のフーリエ変換を  $S(w)$  とすると次の式になる<sup>25)</sup>。

$$S(w) = S_0(w)F(w) \quad (2-20)$$

入力シグナル（海水中から底質に流入するフラックス）については， $F(w)=S(w)/S_0(w)$  を

求め、この  $F(w)$  を逆フーリエ変換することにより求められる<sup>25)</sup>。

この他、逆問題の解析手法を活用して  $f(t)$  を求める手法の一つとして、Tikhonov の正則化手法<sup>46)</sup>があるが、この手法については第4章で説明する。

以上、底質中の化学物質等の挙動を記述できるモデルについてレビューを行った。底質内の完全混合モデルは、比較的簡易なモデルであるが、生物的擾乱等の影響を過大に評価しているとの指摘がある。このため完全混合モデルにより推定された海水中を沈降する物質中に含まれる化学物質の濃度は誤差を含む可能性がある。しかしながら、ピーク濃度の発生するタイミングを検証することを目的としてこのモデルを利用することは有用であると考えられる。このため、第3章において海水中を沈降する物質中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度のピークが発生する時期と底質中の同濃度のピークが発生する時期の差異について検討するため、完全混合モデルを基礎とした推定を行った。

また、第4章では海水中を沈降する物質中のダイオキシン類濃度をより正確に推定するため、底質中の生物的擾乱等による底質中の拡散過程をモデル化した基本式に基づいて推定を行った。さらに、このモデルで利用する底質中の拡散係数のモデル化については、底質中の深度に応じて同拡散係数の値が変化する Half-Gaussian 型や指数関数型が提案されている。本研究では比較的簡易な指数関数型を採用することとした。また、底質中の拡散係数の推定にあたっては、理論的には底質の堆積速度と比較して生物的擾乱等による混合の影響が大きい場合等には、底質中の濃度分布を基礎として拡散係数を推定する方法等がある。第4章で述べるとおり、東京湾における底質表層における拡散係数に関する知見が得られなかったことから、他の地域における拡散係数を参考としつつ、底質中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度分布と  $\text{Pb}^{210}$  濃度分布が再現できるようキャリブレーションにより推定する手法を採用することとした。

また、逆問題として海水中を沈降する物質中の濃度を推定する方法は、キャリブレーションによる手法、級数展開による手法、インパクトマトリックスの逆行列による手法、フーリエ変換・逆変換による手法等に分類できる。

これらの中で級数展開による手法は、底質鉛直方向の生物的擾乱等による拡散係数の変化を反映できない。また、フーリエ変換・逆変換による手法については、既存の研究事例では深海底質について適用されたものであり、数百年以上の期間を対象としているが、一方、本研究では数十年間の短期間に変化するダイオキシン類濃度を対象としたことから採用しないこととした。また、インパクトマトリックスの逆行列による手法については、底

質中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度分布について安定した解を得ることができない場合がある。

このため、本研究では第4章において Tikhonov の正則化手法を試みるとともに、インパクトマトリックスに海水中を沈降する物質中に含まれるダイオキシン類濃度を示すベクトルを乗じ、その結果得られる底質中の Co-PCB 濃度分布を底質中の同濃度の実測値と比較し、良好に再現できるものを推定値として採用する手法による推定を行うこととした。

## 2.3 環境中化学物質挙動モデル

化学物質の環境中における挙動を記述できるコンパートメントモデルは、濃度予測の目的（定性的な濃度傾向、一般的な環境濃度予測、局地的な濃度予測、対策による効果の予測、経時的な濃度予測等）に応じて利用されるモデルが異なる。また、対象となる空間スケールについても局所的、全国的、複数の国を含む地域的、半球の広がりのある広域的なものなど、その対象によって使用されるモデルが異なる<sup>47)</sup>。

また、モデルの予測目的によっても選定されるモデルが異なる。たとえば、多くの化学物質の中から、詳細なリスク評価が必要な物質を迅速に選定することを目的とする初期リスク評価や、排出量の削減、代替物質への切り替えなどの対策の有効性を定量的に判断する必要があるリスク管理においては、化学物質の環境動態モデル、食品への移行モデルなどの数理モデルの利用が必要となる<sup>48)</sup>。

特に、多数の点源や移動発生源を含む広域の環境の中では、化学物質は長時間滞留するため、輸送中に化学的・生物学的に分解されたり、他の媒体に移動、分配されたりする現象を取り扱う必要がある。このため、主要環境媒体中での化学物質の輸送、分解および媒体間の移動過程を同時に考慮するマルチメディアモデルを使用するケースが多い。

特に最近では、難分解性の化学物質の問題への対応、ライフサイクルアセスメント、地域的な大気汚染の問題へ対応するため、マルチメディアモデルの開発が促進されてきている<sup>49),50)</sup>。このようなマルチメディアモデルの分類方法の一つとして、Mackay<sup>51)</sup>により提案されているモデルの複雑さに応じた分類は、OECD が次の表 2-3 のとおりとりまとめている<sup>49)</sup>。

表 2-3 マルチメディアモデルの分類

分類	主な仮定	得られる情報
レベル I	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 均衡的な分配 (Equilibrium partitioning)</li> <li>● 定常状態</li> <li>● 閉じた系</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 難分解性化学物質の環境中における一般的な分配傾向</li> </ul>
レベル II	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 均衡的な分配 (Equilibrium partitioning)</li> <li>● 定常状態 (非定常への拡張も可)</li> <li>● 開いた系</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 一般的な化学物質の環境中における持続性</li> <li>● 除去対策を講じるうえでの重要なコンパートメントの同定</li> <li>● 化学物質が除去される経路としての移流・分解の相対的な重要性</li> </ul>
レベル III	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 非均衡的な分配 (Non-equilibrium)</li> <li>● 定常状態</li> <li>● 開いた系</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 化学物質の排出状態による同物質の運命および運搬への影響</li> <li>● 化学物質の環境中における持続性に関する精緻な評価</li> </ul>
レベル IV	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 非均衡的な分配 (Non-equilibrium)</li> <li>● 非定常</li> <li>● 開いた系</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 化学物質の排出状態による難分解性や長距離輸送への影響</li> <li>● 時間的に変化する条件に対応するコンパートメント毎の汚染物質の経時変化</li> </ul>

出典：OECD,Multimedia Models for OECD Series on Testing and Assessment No.45,Estimating Overall Environmental Persistence and Long-range Transport,p.21,2004.

レベル I からレベル IV までの概要は、次のとおりである<sup>49)</sup>。

#### (1) レベル I モデル：平衡状態にある定常的な閉じた系

最も簡素なレベルのモデルであり、平衡状態にある閉じた系が対象である。閉じた系の中で一定量の化学物質が化学平衡によってコンパートメント間でバランスのとれた状態で分配されている状態を記述するモデルである。このモデルにより、化学物質の物性によってどのように環境中に分配されるか見当をつけること等が可能になる。

## (2) レベルⅡモデル：平衡状態にある定常的な開いた系

境界における移流や化学物質の分解等による除去量と発生源における化学物質の発生量がバランスしていることを想定している。ただし、コンパートメント間は化学平衡にある状態を仮定したモデルである。発生源における化学物質は、連続的に一定量が発生しているものと仮定している。このモデルにより、最も簡易な化学物質の難分解性や長距離輸送に関する評価を実施することができる。

## (3) レベルⅢモデル：非平衡状態にある定常的な開いた系

移流や拡散により一定の率でコンパートメント間を物質が移動し、コンパートメント間では平衡状態となっていないことを想定している。ただし、レベルⅡモデルと同様に定常的な状態を仮定している。このモデルは、大気、水、土壌等のどのような媒体に化学物質を放出するかによって化学物質の難分解性長期輸送に与える影響等を評価することができる。

## (4) レベルⅣモデル：非平衡状態にある非定常の開いた系

レベルⅢのモデルに時間的な変化を導入した非定常のモデルである。時間によって変化する化学物質の放出や季節的な気候や土壌の状態の変化等を反映した評価を実施することができる。

また、OECD<sup>49)</sup>は、長距離の化学物質の輸送を予測するためのモデルを比較評価している。この中では簡易なモデルから複雑なモデルまで数種類のモデルを分類している。比較的シンプルなモデルとしてオランダのRIVMの開発したSimple Box等がある<sup>52)</sup>。Simple Boxは、Mackay型のフガシティーをベースとしたモデルではなく、コンパートメント間のピストンフローをベースとしたモデルである<sup>52)</sup>。EUからの委託を受けてRIVMは、Simple BoxをベースにEUにおける新規や既存の化学物質について定量的なリスク評価を実施するためのEUSES (The European Union System for the Evaluation of Substances) というプログラムの開発を行っている<sup>52)</sup>。このタイプに分類されるモデルは、物理化学的な化学物質の性質に関する情報や分解にかかる半減期、分配係数等を基礎として、化学物質の移動距離、空間的な分布等を推定するタイプのものであり、POPs等の対象となる新規化学物質のスクリーニング段階のリスクアセスメント等に活用されている<sup>52)</sup>。

また、比較的複雑なモデルとしては、Wania らが開発した Globopop モデル等がある<sup>53)</sup>。このタイプに属するモデルは、同じく化学物質の物理化学的な性質等に加え、ゾーン毎の環境特性等を基礎として、ゾーン毎のメディア間の分配状況や広域的な分布状況等を推定するものである。このタイプのモデルは化学物質のスクリーニング段階やより詳細なリスクアセスメント（地域区分や排出パターン等を勘案したもの。）に活用される。

さらに、より複雑なモデルは Wania らが EC の DG X II 科学研究開発部門のプロジェクトの一環として開発した POPCYCLING-BALTIC Model 等がある<sup>54)</sup>。このタイプに属するモデルは、化学物質の物理化学的な性質等に加え GIS 情報等を基礎として経時的に化学物質の地域的な分布を推定するものである。これらは、特定の場所や地域区分について排出パターンを考慮して行う詳細なリスクアセスメントに用いられる。

わが国ではダイオキシン類についてマルチメディアモデルを利用して予測・評価を行った事例としては、Suzuki ら<sup>55)</sup>の研究がある。ダイオキシンとフランを対象として日本全域を対象に長期的な濃度の時間変化が予測されている。具体的には、廃棄物の焼却、農薬である CNP および PCP の使用に伴うダイオキシンおよびフランの排出量の経年的な変化を基礎として、日本全国の大気、水、土壌、底質をそれぞれ一つのコンパートメントとして構成し、長期的な各媒体中の濃度予測を実施している<sup>55)</sup>。

また、平井ら<sup>56)</sup>はいわゆる Mackay 型のレベルⅢモデル（モデルの定式化方法としては Simple Box2.0 と同様のモデル）を活用して、一定の Co-PCB の排出が継続した場合において定常状態を想定した環境中の Co-PCB 濃度を推定している。この予測対象は、100km<sup>2</sup> のローカルなエリア、日本全体、日本を除く北半球を対象としている。また、発生源としては、PCB の紛失量について 3 段階のレベルを想定し、実測の大気中の濃度を再現できる排出量を求める手順を採用している。

地域的なモデルとしては、ヨーロッパを対象とした EUSES, EUSES を改良した ELPOS, カリフォルニア環境庁が開発した CalTOX, カナダの地理的なデータを組み込んだ Mackay 型のフガシティーレベルⅢモデルである ChemCAN 等がある<sup>47)</sup>。ほとんどのモデルは、定常的なモデルであり、一部擬似的な非定常モデルも存在するが、長期的に変動する化学物質の排出量による影響を計算できる地域的な非定常モデルは少ない。

本研究では、第 5 章において Co-PCB の環境中における挙動を把握するためにコンパートメントモデルを活用し、底質コアサンプルの分析結果に基づき、経年的な東京湾関連流域における Co-PCB の排出パターンを推計した。また、空間的に詳細な排出位置等が把握されていない状況で、排出量の推定を行う必要があった。このため、非定常の計算により

空間的にはコンパートメント中の平均的な濃度を求めることができるモデルを活用することにより Co-PCB の排出に伴う環境中の濃度変化を推定できる非定常モデルを活用する必要があった。また、最終的には沿岸域である東京湾の底質濃度の変化を把握する必要があることから、特定の沿岸域とその流域を対象とした計算領域において計算することができるモデルを選定する必要があった。

このような中で、第5章で説明する CoZMo-POP モデルは、沿岸域およびその流域における難分解性化学物質（POPs）の挙動を記述できる非定常モデル（Mackay 型のレベルIV モデル）である<sup>57)</sup>。特に化学物質が、河川経由または大気経由で沿岸域までいかに到達するかについて経年的かつ定量的に評価することが可能である。ちなみに、CoZMo-POP モデルは PoPCYCLING-BALTIC Model の基礎となったモデルである。本研究では、第5章で CoZMo-POP モデルを活用した予測・評価等を実施した。

## 2.4 ダイオキシン類の水生生物への蓄積等に関する研究

ダイオキシン類のリスクを評価する際には、底質・水質を通じて魚介類に蓄積される過程に関する異性体・同族体毎の特性を明らかにすることが重要である。特に生物濃縮の観点や毒性の観点から重要な異性体・同族体等を特定し、それらの化学物質に着目しつつ定量的に魚介類への蓄積量等を推定することに役立てる必要がある。環境中においてダイオキシン類の挙動は異性体・同族体毎に異なる傾向を示す場合がある。たとえば、大気中から水中や底質中に移行する際には、OCDD など特定の同族体が選択的に移行することが知られている。このため、このような特性等を踏まえ、かつ、生物への蓄積性等も勘案しつつ、環境中におけるダイオキシン類の挙動を明らかにすることとした。

以上を踏まえ、この節ではダイオキシン類の生物蓄積と媒体間を移行する際の特性等をレビューした。

### 2.4.1 生物への蓄積過程のモデル化

ダイオキシン類の水生生物への蓄積過程をモデル化することにより、わが国で最も重要なダイオキシン類の摂取経路である魚介類における濃度を予測することが可能になる。基礎的な蓄積過程のモデル化については、次の種類がある。

### ①生物濃縮 (Bioconcentration)

水中の化学物質が食物以外の経路で、主としてえらや体表から生物体（またはそれらの特定の部位）に取り込まれ濃縮される<sup>58)</sup>。

### ②生物蓄積(Bioaccumulation)、食物連鎖による蓄積 (Biomagnification)

化学物質が水中から直接、あるいはえさの摂取を通じて生物体（またはそれらの特定の部位）に取り込まれ、濃縮・蓄積される。特に餌生物を摂取することによって起こる生物濃縮がある<sup>58)</sup>。

### ③生物相-底質濃縮係数 (BSAF)

米国 EPA (Environmental Protection Agency) は、底質中の Co-PCB 濃度を基礎として魚介類中の濃度を推定する手法の一つとして BSAF (Biota-Sediment Accumulation Factor) によるものを提案しており、BSAF は次の式で定義される<sup>59)</sup>。

$$BSAF = \frac{(C_f / f_i)}{(C_s / f_{oc})} \quad (2-21)$$

$C_f$ :水生生物中の化学物質濃度 (pg/g)

$f_i$ :水生生物の全重量に占めるえらの重量比率 (-)

$C_s$ :底質中の化学物質濃度 (pg/g)

$f_{oc}$ :底質中の有機炭素の含有割合 (-)

また、海域に流入した疎水性有害物質は懸濁物に吸着し、最終的には底泥に堆積する。この有害物質は底泥の固相に吸着している状態や間隙水に溶存する状態で存在し、これが再溶出し、海水を経由して水生生物に移行・蓄積することが考えられる。一方、固相に吸着した化学物質は、底泥から直接底生生物に移行・蓄積し、食物連鎖を通して高次栄養段階の生物に濃縮される。疎水性の化学物質は水溶解度が小さく、一般的に間隙水中の濃度は低いために間隙水から海水に溶出した後に水生生物に移行する蓄積経路より底泥固相に吸着した有害物質が直接移行・蓄積する経路が重要である<sup>60)</sup>。

生物濃縮に関する BCF (Bioconcentration Factor: 平衡時の魚体中の化学物質濃度/平衡時



の水中の化学物質濃度) については、疎水性の高い化学物質ほど魚のえらなどを通過しやすいことから、疎水性と正の相関があることが分かっており、様々な定量的構造的相関 (QSAR) 式が提案されている。この QSAR 式は、水-オクタノール分配係数を基礎として BCF を予測するものであるが、多くのダイオキシン類の BCF は明らかに他の有機塩素化合物と異なり、水-オクタノール分配係数から予測した BCF よりずっと低くなることが知られている<sup>58)</sup>。この理由は、ダイオキシン類の特性として、同じ水-オクタノール分配係数を持つ PCB などと比較して、

- 1) 魚体内で代謝を受けることなどにより体内から排出されやすい、
  - 2) 分子の大きさが大きくえらや腸管を通過しにくい、
- 等の原因が指摘されている<sup>58)</sup>。

また、ダイオキシン類の中でも魚介類が体内において PCDD/PCDFs を代謝する際、2,3,7,8 置換体において、塩素に置換されていない箇所が少なくとも 1 箇所以上必要であるとしている<sup>61)</sup>。このため、2,3,7,8 置換体は生物の体内に取り込まれると代謝されにくく蓄積されやすい傾向にあり、ダイオキシン類の濃縮性は、分子中の塩素の置換数、すなわち疎水性よりも、2,3,7,8 位に塩素があるかどうかが重要になる<sup>58)</sup>。

また、ダイオキシン類の取り込み経路である細胞膜を通過できる分子サイズは、一部の生物において 0.95nm と報告されている<sup>61)</sup>。このため、PCDD/PCDFs の異性体の横断面がこのサイズより大きい化合物は細胞膜通過が制限され、吸収されにくくなる<sup>61)</sup>。したがって、置換している塩素の数が多くなるほど吸収されにくくなる傾向にある。Wu ら<sup>62)</sup>は鯉の筋肉中 PCDD/PCDFs 濃度と水中の PCDD/PCDFs 濃度を比較し、BCF を推定している。この研究では水-オクタノール分配係数の対数値が 6 以下の場合、同値が大きくなるに従って BCF の対数値も上昇するが、6 以上では逆に減少することを示している。Sakurai ら<sup>63)</sup>が東京湾の貝類や蟹類について調査した結果でも、塩素数が多くなるほどダイオキシンおよびフランのいずれについても BSAF 値が小さくなることが示されている。

魚介類への化学物質の蓄積に関しては、実験条件下で魚のえらを通じた水経由の化学物質の摂取について Neely<sup>64)</sup>が簡単なモデル化を行っている。

$$\frac{dC_f}{dt} = k_1 C_w - k_2 C_f \quad (2-22)$$

ここで、 $C_f$  および  $C_w$  は魚および水中の化学物質の濃度である。 $k_1$  および  $k_2$  は、取り込みおよび排出に関する速度定数である。水中の化学物質濃度  $C_w$  が一定であると仮定する

と、式(2-22)は次のようになる<sup>64)</sup>。

$$C_f = (k_1/k_2) C_w (1 - \exp(-k_2 t)) \quad (2-23)$$

ばく露時間が無限大（定常状態）になるにつれ、BCF ( $=C_f/C_w$ ) は、次のようになる。

$$BCF = C_f/C_w = k_1/k_2 \quad (2-24)$$

Loonen<sup>65)</sup>は、生物蓄積がされやすい 2,3,7,8 位に塩素があるダイオキシンおよびフランについて、 $k_1$  および  $k_2$  を示しており、これは表 2-4 のとおりである。

表 2-4 2,3,7,8 塩素置換ダイオキシンおよびフランの取り込み速度定数  $k_1$  と排出速度定数  $k_2$

	$k_1$ (l/(kg・日))		$k_2$ (l/(kg・日))		$k_1/k_2$ <sup>2)</sup>
	平均 <sup>1)</sup>	標準偏差 <sup>1)</sup>	平均 <sup>1)</sup>	標準偏差 <sup>1)</sup>	
PCDD					
2378	500	175	0.049	0.048	10204
12378	952	405	0.030	0.054	31733
123478	868	441	0.065	0.075	13354
123678	844	327	0.050	0.053	16880
123789	687	321	0.074	0.072	9284
1234678	456	247	0.081	0.086	5630
OCDD	275	122	0.119	0.084	2311
PCDF					
2378	603	116	0.292	0.069	2065
12378	395	96	0.189	0.06	2090
23478	1012	401	0.044	0.053	23000
123478	879	440	0.087	0.082	10103
123678	1310	518	0.078	0.062	16795
234678	1101	432	0.103	0.069	10689
1234678	524	283	0.127	0.106	4126
OCDF	217	131	0.174	0.143	1247

1) Loonen H., Tonkes M., Parsons J.R. and Govers H.A.J., Bioconcentration of polychlorinated

dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in guppies after aqueous exposure to a complex

PCDD/PCDF mixture: relationship with molecular structure, Aquatic Toxicology 30, 153-169, 1994.

2) 筆者が計算

表 2-4 のとおり、塩素数が 7 個や 8 個のものでは、それ以下のものに比較して  $k_1$  が著しく減少している。特に 8 塩素置換の OCDD と OCDF の  $k_1$  は、他の同族体に比較すると

著しく低く<sup>58)</sup>BCF に相当する  $k_1/k_2$  の値も最も小さくなっている。

## 2.4.2 底質等におけるOCDDの選択的な蓄積

東京湾の底質中に含まれる PCDD/PCDFs について調査した結果では、塩素数の多い 8 塩素体の OCDD の濃度が全体に占める割合の中で特に大きくなる傾向があることが確認されている<sup>4),63),66)</sup>。このように OCDD が特に割合が高くなる傾向は、底質・土壌等のいわゆるシンクについて様々な地域で確認されている<sup>11),67),68),69),70),71),72),73),74),75)</sup>。日本の関東地方においても Ogura ら<sup>76)</sup>の調査結果の中で、大気沈着物の中で OCDD が高くなっていることが報告されている。Louis ら<sup>72)</sup>は、全世界の PCDD/PCDFs の発生源からのインベントリーと大気経由の沈降量を比較したマクロな検討を行っている。この研究では発生量の約 4 倍の沈降量があることを推定しており、沈降量のほとんどが OCDD であると推定している。Baker<sup>74)</sup>や Ogura<sup>76)</sup>は底質中のダイオキシン類の中で OCDD が高くなる原因として、かつて使用されていた農薬である PCP による影響等を指摘している。一方では、大気経由の乾性・湿性沈着により選択的に OCDD が高くなると指摘されている研究がある<sup>67),77)</sup>。Koester ら<sup>77)</sup>は、Indianapolis と Bloomington において得られた乾性沈着物と雨水中に含まれる PCDD/PCDFs を同族体毎に分析した結果、いずれも類似のパターンであり、特に OCDD が高い濃度になっていることを報告している。また、これらのプロフィールは大気のプロフィールとも異なることから、OCDD が選択的に大気中から除去される可能性があることを示唆している<sup>77)</sup>。また、底質中でも OCDD 濃度が高くなっていることから、乾性・湿性沈着物による影響である可能性が高いことを示唆している<sup>77)</sup>。この研究では、粒子体に吸着された OCDD が除去されている可能性があるとされている<sup>77)</sup>。さらに、大気中では PCDD/PCDFs は、ガス体のものは大気中の OH ラジカルにより除去され、粒子状物質に吸着されるものは沈降により除去される傾向がある<sup>78)</sup>。Brubaker ら<sup>79)</sup>は、大気中における PCDD/PCDFs が除去される過程をモデル化しており、この結果、塩素数の少ない PCDD/PCDFs は主としてガス体で除去され、塩素数の多いものは粒子状物質に吸着され除去されるため、相対的に OCDD が環境中のシンク（底質、土壌等）の中では高くなる傾向にあることを示している。

## 2.4.3 生物蓄積に関する重要な経路等

底質等の中の OCDD が高くなる現象は東京湾以外の地域も含め数多く認められているが、水生生物への蓄積を考慮する場合、①ダイオキシン類の取り込み通路である細胞膜を通過できる分子のサイズより OCDD の横断面 (cross-section) が大きいことから魚介類のえらや腸管の膜の透過性が他の同族体と比較して相対的に落ちる<sup>58),61)</sup>こと、②高塩素化体ほど水中の浮遊粒子、底質粒子、溶存有機物に付着しやすくなること<sup>80),81)</sup>から、底質中の濃度は高くても魚介類中の蓄積量は小さくなる傾向にある<sup>81),82)</sup>。このような現象を踏まえると、むしろ生物蓄積の観点から重要な 2,3,7,8 位に塩素が置換されている塩素置換数の小さな PCDD/PCDFs や Co-PCB に着目して人に対するリスクを予測・評価することが有効と考えられる。

Mackay<sup>51)</sup>や Schwarzenbach ら<sup>83)</sup>は、魚の化学物質の代謝をモデル化している。Mackay<sup>51)</sup>は、魚の餌経由および水経由の取り込みと代謝、糞尿としての排出、えらからの排出をモデル化している。Schwarzenbach ら<sup>83)</sup>は、魚の成長による希釈効果も見込んでいるが、ここでは Mackay のモデル<sup>51)</sup>を示す。

$$\frac{dC_F}{dt} = k_1 C_w + k_A C_A - C_F (k_2 + k_M + k_E) \quad (2-25)$$

ここで  $C_F$ ,  $C_w$ ,  $C_A$  は、それぞれ魚、水、魚の餌中の化学物質濃度である。また、 $k_1$ ,  $k_A$  は、それぞれ水および餌からの取り込み定数である。 $k_2$ ,  $k_M$ ,  $k_E$  は、それぞれえらからの排出、代謝による排出および糞尿としての排出に関する排出定数である。

式(2-25)の定常的な状態を想定すると、左辺が 0 となり、次の関係式が成立する<sup>51)</sup>。

$$C_F = (k_1 C_w + k_A C_A) / (k_2 + k_M + k_E) \quad (2-26)$$

式(2-26)により魚に関するマスバランス上、重要な過程を同定することができる。Gobas<sup>84)</sup>や Mackay<sup>51)</sup>によれば  $k_1$  は  $k_A$  と比較して一般的に 5000 倍程度大きいと報告されている。このため、水経由の取り込みと餌経由の取り込みがほぼ等しくなるレベルは、 $C_A$  が  $C_w$  と比較して 5000 倍程度となる場合である<sup>51)</sup>。このような化学物質は、魚の体重に占めるえらの重量割合が 5% のケースでは水-オクタノール分配係数 ( $K_{ow}$ ) が約  $10^5$  に対応する<sup>51)</sup>。この  $K_{ow}$  より小さい場合は、水経由の取り込みが卓越し、この値が大きい場合は餌経由の取り込みが卓越する。すなわち置換数が 4 塩素以上のダイオキシン類の場合  $\log K_{ow}$  が 5 を超えるため、餌経由の取り込みが重要になるものと考えられる。

この他、PCDD/PCDFs の鯉への蓄積に関する研究においては、底質中の濃度との関連があることが指摘されている<sup>86)</sup>。さらに湖沼に生息するマスの中に含まれる 2,3,7,8-TCDD の蓄積についての研究事例では、汚染された底質経由の食物摂取により魚介類に蓄積されることが示されており、水経由の摂取は重要でないと指摘されている<sup>86)</sup>。ダイオキシン類の水生生物への蓄積については、水経由よりも食物経由が重要であると指摘されており、特に底質濃度との関連に留意すべきと考えられる。

また、Thomann らは、底質や水質からの水生生物への有機化学物質の蓄積ルートを食物連鎖網についてモデル化し<sup>87),88)</sup>、オンタリオ湖に適用した事例を研究している。この中でも  $\log K_{ow}$  が 5 を超える場合は、有機化学物質の蓄積は、水経由ではなく食物連鎖の影響が実質的に支配していることを指摘している。特にベントス経由の蓄積の重要性を指摘している<sup>87)</sup>。

次に、食物経由のダイオキシン類の蓄積について検討する場合、食物連鎖に焦点をあて、生物蓄積または生物濃縮の過程を検討する必要がある。生物濃縮の観点からみると、栄養段階の上昇に伴い化学物質毎に異なる蓄積傾向を示す。一般的に PCDD/PCDFs の生物体内濃縮濃度は、栄養段階の上昇に伴い、総濃度は減少する傾向が見られる<sup>60)</sup>。これに対して Co-PCB は栄養段階の上昇に伴い濃度は上昇する傾向が見られる<sup>60)</sup>。また、内藤<sup>61)</sup>は Co-PCB については、すべての化合物において栄養段階が高くなる程、当該物質の生物中における濃度が高くなり、Co-PCB は生物に取り込まれやすく代謝・排泄されにくい化合物であると推察している。さらに、内藤<sup>61)</sup>は、 $\log BSAF$  と栄養段階 ( $\delta^{15}N$ ) の相関をとった場合、この傾きが正になる異性体は食物連鎖を通した蓄積が重要であることを指摘している。特に、生物蓄積されやすい 2,3,7,8 塩素置換の PCDD/PCDFs および Co-PCB については、この傾きと水溶解度の間に高い正の相関があることを東京湾の魚介類について示している<sup>61)</sup>。

このように PCDD/PCDFs と Co-PCB では生物濃縮の傾向が異なり、一般的に 2,3,7,8 塩素置換体以外の PCDD/PCDFs と比較して Co-PCB の方が栄養段階の高い生物に濃縮されやすい傾向がある。

実際、第 1 章で述べたとおり魚介類中のダイオキシン類は、Co-PCB が大きな割合を占めている。東京湾魚介類中のダイオキシン類に占める Co-PCB の割合で見ても 74% (表 1 参照) と大きな割合を示している<sup>89)</sup>。また、飯村ら<sup>14)</sup>が東京湾の海水、底質および魚介類中のダイオキシン類を調査した結果では、ダイオキシン類の TEQ に占める Co-PCB の割合は、海水が 4.7%、底質が 6.4%であるのに対し、アナゴ 80%、スズキは 88%、

プランクトンは92%と高比率で、魚介類やプランクトンにおいてCo-PCBの割合が高くなっていることを指摘している。これらの調査結果をみるとCo-PCBは栄養段階の高い魚介類まで蓄積しやすい性質を反映しているものと考えられ、魚介類中のCo-PCBはリスク評価を行ううえで重要な化学物質であると考えられる。

## 2.5 ダイオキシン類の分解に関する研究

次にダイオキシン類の環境中における分解特性に関する研究成果についてレビューを行った。

ダイオキシン類の環境中における分解特性は、環境中における挙動をモデル化する際の重要な前提条件になる。主な分解過程はオゾン、NO<sub>3</sub>ラジカル、水酸化ラジカルとの反応、光による分解、微生物による分解（生分解）である<sup>90)</sup>。

大気中においては、物理的な除去プロセスとしての湿性および乾性の沈着によるものがあるが、ここでは化学的な分解過程のみ考慮する。Atkinson ら<sup>78)</sup>によれば、一般的にはPCB、PCDD/PCDFsは塩素数が5以下のものは主にガス態で存在し、6以上のものは粒子に吸着して存在する。このうちガス態のものについては水酸化ラジカルによる反応が主要な分解過程であり、これを考慮した大気中（対流圏）における寿命を表2-5のとおり推定している。

表 2-5 ダイオキシン類の大気中での寿命 (Atkinson ら<sup>78)</sup>による)

塩素数	半減期 (日)		
	PCDDs	PCDFs	PCBs
0	1.2(0.8)	1.7(3.1)	1.8
1	1.9(2.5)	2.7	2.6~3.7
2	2.8~4.4	4.3~6.6	3.8~9
3	4.4~7	7~12	5.7~12
4	7~17	12~30	7~34
5	16~27	27~48	13~40
6	30~60	60~120	24~75

(注) 水酸化ラジカルとの推定反応速度から計算。また、( ) 内の値は実験的に測定された反応速度から推定。

一般に塩素置換数が多くなるほど半減期は長くなる。また、粒子に吸着されたダイオキシン類の大気中における分解は一般に非常に遅いと推定されており、Atkinson ら<sup>78)</sup>によれ

ば、湿性と乾性沈着による半減期(5～30日程度)に支配されていると考えられている。

水中においては、光による分解と生分解が同時に起こるが、水中に関するデータは極めて少ない<sup>90)</sup>。Sinkkonen ら<sup>90)</sup>は PCDD/PCDFs と PCB について半減期を示しているが、PCDD は 4,000～79,000 時間、PCDF は 6,400～192,000 時間、PCB は 1,450～240,000 時間と推定している。一般的に高塩素置換の PCDD/PCDFs、PCB ほど半減期が長くなる傾向にある。

底質中においては、光が到達しにくいことから生分解が主要な過程となると若林は説明している<sup>58)</sup>。特に疎水性の高い高塩素置換の同族体は底泥に吸着している。微生物による分解が起こるためには、これらの同族体が水中に溶出し、微生物に利用されやすい形態になる必要があり、吸着した化合物の脱離速度が生分解速度に比較して非常に遅い場合には、脱離が生分解の律速段階になる<sup>58)</sup>。Kjeller ら<sup>11)</sup>はバルト海の底質コアサンプルの分析結果から半減期を求めており、PCDD では一般的に 100 年を超えており、最大で HxCDD の場合 170 年と推定している。また、最小の OCDF で 30 年と推定している。一方、Segstro ら<sup>91)</sup>は、1,3,6,8-TCDD、1,3,7,9-TCDD、HpCDD および OCDD について底質中の半減期は、それぞれ 4.4 年、4.6 年、6.2 年、6.0 年と推定している。また、Adriaens ら<sup>92),93)</sup>は、ダイオキシン類の嫌氣的分解を紹介しており、この研究では PCB で汚染したハドソン川の底泥とクレゾールで汚染された帯水層の泥にそれぞれ HpCDD、HxCDD、HpCDF、PeCDF を添加して、初期消失速度から計算した半減期を求めている。この結果、PCDD では、2～4.1 年、PCDF では 1.0～3.5 年と推定している。しかし、初期消失速度は無機化の半減期ではなく、分子あたり 1 または 2 個の塩素がなくなるだけなどの理由によるものであることに注意する必要があると指摘されている<sup>92)</sup>。このため、Adriaens ら<sup>92)</sup>は、実際の環境中の半減期は、一つ上のオーダーぐらい長い期間であると推定しており、脱離速度を考慮すると最大 800 年かかると推定できると結論づけている。

一方、Co-PCB については、報告例が少ないが、Sinkkonen ら<sup>90)</sup>が底質中における PCB の半減期について、既存の研究成果を基礎として 26,000～333,000 時間ととりまとめている。

以上、PCDD/PCDFs を中心に環境中における分解特性について整理したが、特に底質の場合、無機化され無害になるまでの半減期等について明確なデータが存在せず、100 年以上の長期にわたり底質中に存在する可能性もあることが示唆されていることから、環境中の動態をモデル化する際には、安全サイドの予測・評価を行う必要があるものと考えられる。

## 2.6 まとめ

本章では、沿岸域におけるダイオキシン類の挙動をモデル化するにあたり、基礎とすべき既往研究について整理した。まず、底質コアサンプル中のダイオキシン類について測定した既往研究の中には、ピーク濃度の発生する時期が 1980 年代初めなどに確認されているものが複数あり、ダイオキシン類発生源からの排出量がピークとなったと想定される時期と比較して底質中のピーク濃度が発生する時期はタイムラグが発生する場合があることを説明した。

このタイムラグの発生原因の一つとして底質中の生物的擾乱等による影響があることが確認されており、この現象をモデル化した既存研究についてレビューを行った。これまで提案されたモデルは、①表層底質中の一定の厚さの中では完全混合を仮定するもの、②底質中の擾乱を渦拡散係数に類似する拡散係数でモデル化するものに大きく分類される。また、②のモデルの解法としては、次のものが提案されている。

- 底質鉛直方向の濃度分布が再現されるようキャリブレーションにより海水中を沈降する物質中に含まれる化学物質濃度を推定
- 移流拡散方程式を級数展開による近似により底質鉛直方向の濃度分布を推定
- 移流拡散方程式に入力した信号に対する出力を求め、この結果を基礎として入力と出力の関係を行列表示し、底質中の鉛直濃度分布と当該行列の逆行列を基礎として、水中を沈降する物質中の濃度を推定
- フーリエ変換・逆変換することにより推定

また、環境中における化学物質の挙動を表現できるコンパートメントモデルについてレビューを行った。このレビューにあたっては、化学物質の均衡・非均衡、定常・非定常、開いた系・閉じた系の分類基準により整理された Mackay による分類を基礎として整理するとともに、本研究においては沿岸域を含むローカルな地域を対象とした非定常モデルを採用することとした。

さらに、東京湾沿岸域住民のダイオキシン類摂取量変化を推定するため、ダイオキシン類の魚介類への蓄積傾向についてレビューを行った。この結果、ダイオキシン類の中では、特にコプラナー PCB が魚介類等に蓄積しやすく、このコプラナー PCB に着目した摂取量変化の推定が重要であることを明らかにした。一方、底質中に高濃度で含まれる 8 塩素体の OCDD については、生物蓄積の観点からみると、一般的に蓄積されにくいことを整理した。



最後に、ダイオキシン類の環境中における挙動をモデル化するうえで必要となる、ダイオキシン類の分解に関する研究成果をレビューした。この中で、特に底質中においては、ダイオキシン類が無機化され、無害になるまでの半減期等は、100 年以上の長期になることが予想され、ダイオキシン類の環境中におけるモデル化を行う際には、安全サイドの予測・評価を行う必要があることを明らかにした。

## 参 考 文 献

- 1) 厚生労働省, 平成 15 年度食品からのダイオキシン類一日摂取量等の調査結果について, <http://www.mhlw.go.jp/houdou/2004/12/h1227-2a.html>, 2004.
- 2) 中央環境審議会水質部会ダイオキシン類環境基準専門委員会, ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質の汚濁に係る環境基準の設定について, pp. 1-8, 1999.
- 3) UK Department of the Environment Transport and the Regions, Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data Task3-Environmental Fate and Transport, pp. 15-16, 1999.
- 4) 環境庁, 平成 10 年度ダイオキシン類コアサンプリング調査 (年代別ダイオキシン類測定) 結果について, 117pp., 1999.
- 5) Yamashita N., Kannan K., Imagawa T., Villeneuve D.L., Hashimoto S., Miyazaki A. and Glesy J.P., Vertical Profile of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Biphenyls, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Alkylphenols in a Sediment Core from Tokyo Bay, Japan, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3560-3567, 2000.
- 6) Hosomi Masaaki, Matsuo Tomonori, Dobashi Sirou, Katou Sinji and Abe Hirohide, Survey of dioxins in Tokyo Bay bottom sediment, *Marine Pollution Bulletin* **47**, 68-73, 2003.
- 7) 酒井伸一, 出口晋吾, 浦野真弥, 高月紘, 恵和子, 琵琶湖および大阪湾底質中のダイオキシン類に関する歴史トレンド解析, *環境化学* **9**, 379-390, 1999.
- 8) 佐藤圭輔, 清水芳久, 兼松正和, 斉野玲子, 朴白珠, 中村昌文, 早川和秀, 山崎秀夫, 琵琶湖底質を対象としたダイオキシン類蓄積状況の詳細調査と集水域の影響, *環境衛生工学研究* **19**, 39-42, 2005.
- 9) 交通エコロジー・モビリティ財団, 平成 13 年度瀬戸内海 (播磨灘) におけるダイオキシン類分布調査報告, <http://nippon.zaidan.info/seikabutsu/2001/00508/mokuji.htm>, 2001.
- 10) Okumura Y., Yamashita Y., Kohno Y. and Nagasaka H., Historical trends of PCDD/Fs and CO-PCBs in a sediment core collected in Sendai Bay, Japan, *Water Research* **38**, 3511-3522, 2004.

- 11) Kjeller Lars-owe and Rappe Christoffer, Time Trends in Levels, Patterns, and Profiles for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in a sediment Core from the Baltic Proper, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 346-355, 1995.
- 12) 崔宰源, 藤巻奨, 北村公義, 橋本俊次, 伊藤裕康, 櫻井健郎, 鈴木規之, 長坂洋光, 酒井伸一, 森田昌敏, 東京湾のコア試料における PBDD/F, PBDE 汚染の経年変化その 2-データの追加および DeBDE の分析結果, 第 12 回環境化学討論会, 386-387, 2003.
- 13) Masunaga S., Yao Yuan, Ogura Isamu, Sakurai Takeo and Nakanishi Junko, Source and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo Bay basin, *Chemosphere* **53**, 315-324, 2003.
- 14) 飯村文成, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 竹田宣人, 葛西孝司, 東京湾における ダイオキシン類汚染, 東京都環境科学研究所年報 2001, pp.112-120, 2001.
- 15) Yao Yuan, Masunaga Shigeki, Takada Hideshige and Nakanishi Junko, Identification of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin, Dibenzofuran, and Coplanar Polychlorinated Biphenyl Sources in Tokyo Bay, Japan, *Environmental Toxicology and Chemistry* **21**, 991-998, 2002.
- 16) 橋本俊也, 柳哲雄, 武岡英隆, 高田秀重, 東京湾の PCB 分布・堆積モデル, *沿岸海洋研究* **36**, 77-82, 1998.
- 17) 真田幸尚, 佐藤太, 熊田英峰, 高田秀重, 山本愛, 加藤義久, 上野隆, 放射性核種および molecular marker による東京湾の堆積過程の解明, *地球化学* **33**, 123-138, 1999.
- 18) Venkatesan M.I., de Leon R.P., van Green A. and Luoma S.N., Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay, *Marine Chemistry* **64**, 85-97, 1999.
- 19) Lefkovitz L.F., Cullinan V.I. and Crecelius E.A., Historical Trends in the Accumulation of Chemicals in Puget Sound, NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 111, 60pp., 1997.
- 20) Van Metre Peter C. and Wilson Jennifer T., Similar Rates of decrease of Persistent, Hydrophobic and Particle-Reactive Contaminants in Riverine Systems, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3312-3317, 1998.
- 21) Berger Wolfgang H., Heath G. Ross, Vertical mixing in Pelagic Sediments, *Journal of Marine Research* **26**, 134-143, 1968.
- 22) Stolzenbach K.D. and Eric Adams E., Exchange of contaminants between the Sediments and the Water Column, Contaminated Sediments in Boston Harbor, Stolzenbach K.D. and Eric Adams E., pp.45-73, MIT Sea Grant College Program, Cambridge MA, 2001.

- 23) Berger W.H., Johnson R.F. and Killingley J.S., 'Unmixing' of deep-sea record and the deglacial meltwater spike, *Nature* **269**, 661-663, 1977.
- 24) Jones Glenn A. and Ruddiman, William F., Assessing the global Meltwater Spike, *Quaternary Research* **17**, 148-172, 1982.
- 25) Schiffelbein Paul, EXTRACTING THE BENTHIC MIXING IMPULSE RESPONSE FUNCTION: A CONSTRAINED DECONVOLUTION TECHNIQUE, *Marine Geology* **64**, 313-336, 1985.
- 26) Goreau Thomas J., Quantitative effects of sediment mixing on stratigraphy and biogeochemistry: a signal theory approach, *Nature* **265**, 525-526, 1977.
- 27) Goreau Thomas J., Frequency Sensitivity of the Deep-sea Climatic Record, *Nature* **287**, 620-622, 1980.
- 28) Christensen E.R. and Goetz R.H., Historical fluxes of particle-bound pollutants from deconvoluted sedimentary records, *Environ. Sci. Technol.*, 1088-1096, 2003.
- 29) Fuller C.C., van Green A., Baskaran M. and Anima R., Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by <sup>210</sup>Pb, <sup>234</sup>Th, <sup>137</sup>Cs, and <sup>239,240</sup>Pu, *Marine Chemistry* **64**, pp. 7-27, 1999.
- 30) Goldberg Edward D. and Koide Minoru, Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method, *Geochemica et Cosmochimica Acta* **26**, 417-450, 1962.
- 31) Guinasso N.L. and Schink D.R., Quantitative Estimates of biological Mixing Rates in Abyssal Sediments, *Journal of Geophysical Research* **80**, 3032-3043, 1975.
- 32) Officer C. and Lynch Daniel, DETERMINATION OF MIXING PARAMETERS FROM TRACER DISTRIBUTIONS IN DEEP-SEA SEDIMENT CORES, *Marine Geology* **52**, 59-74, 1983.
- 33) Officer C.B. and Lynch Daniel R., Interpretation procedures for the determination of sediment parameters from time-dependent flux inputs, *Earth and Planetary Science Letters* **61**, 55-62, 1982.
- 34) Peng T.H. and Broecker W.S., Rates of Benthic Mixing in Deep-Sea Sediment as Determined by Radioactive Tracers, *Quaternary Research* **11**, 141-149, 1979.
- 35) Fukumori Eiji, Christensen Eric R. and Klein Richard J., A model for <sup>137</sup>Cs and other tracers in lake sediments considering particle size and the inverse solution, *Earth and Planetary Science Letters* **114**, 85-99, 1992.

- 36) Olsen C.R.,Simpson H.J.,Peng T.H.,Bopp R.F. and Trier R.M.,Sediment Mixing and Accumulation Rate Effects on Radionuclide Depth Profiles in Hudson Estuary Sediments,*Journal of Geophysical Research* **86**,11020-11028,1981.
- 37) Christensen Erik R. and Bhunia Prasanta K.,Modeling Radiotracers in Sediments: Comparison With Observation in Lakes Huron and Michigan,*Journal of Geophysical Research* **91**,8559-8571,1986.
- 38) Nittrouer C.A.,DeMaster D.J.,DeMaster D.J.,McKee B.A.,McKee B.A.,Cutshall N.H.,Cutshall NH,Larsen I.L.,The Effect of Sediment Mixing on Pb-210 Accumulation Rates for the Washington Continental Shelf,*Marine Geology* **54**,201-221,1984.
- 39) Wheatcroft R.A.,Jumars P.A.,Smith C.R. and Nowell R.M.,A Mechanistic View of the Particulate Biodiffusion Coefficient:Step length, Rest Periods and transport Directions, *Journal of Marine Research* **48**,177-207,1990.
- 40) Smith J.T. and Comans R.N.J.,Modeling the diffusive transport and remobilisation of <sup>137</sup>Cs in sediments: The effects of sorption kinetics and reversibility,*Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**,995-1004,1996.
- 41) Fisher J.B. and Lick W.J.,Vertical Mixing of Lake Sediments by Tubificid Oligochaetes, *Journal of Geophysical Research* **85**,3997-4006,1980.
- 42) Hui Li Yuan and Gregory Sandra,Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**,703-714,1974.
- 43) Van Green Alexander and Luoma Samuel N.,The impact of human activities on sediments of San Francisco Bay,California:an overview,*Marine Chemistry* **64**,1-6,1999.
- 44) Christensen E.R. and Goetz R.H.,Historical fluxes of particle-bound pollutants from deconvoluted sedimentary records,*Environ.Sci.Technol.* **21**,1088-1096,2003.
- 45) Schiffelbein Paul,Effect of benthic mixing on the information content of deep-sea stratigraphical signals,*Nature* **311**,651-653,1984.
- 46) Groetsch,Charles W.,数理科学における逆問題 (Inverse Problems in the Mathematical Sciences) , 154pp.,サイエンス社,1996.
- 47) 環境省環境管理局ダイオキシン対策室, ダイオキシン類挙動モデルハンドブック, 102pp.,2004.
- 48) 吉田喜久雄, マルチメディアモデル, 環境リスクマネジメントハンドブック,中西準子,蒲生昌志,岸本充生,宮本健一編,pp.162-167,朝倉書店,2003.

- 49) Organisation for Economic Co-operation and Development, Guidance Document on the use of Multimedia Models for OECD Series on Testing and Assessment No.45 Estimating Overall Environmental Persistence and Long-range Transport, 87pp., 2004.
- 50) 土木学会, 環境工学公式・モデル・数値集, pp.513-516, 丸善, 2004.
- 51) Mackay Donald, Multimedia Environmental Models (The Fugacity Approach) Second Edition, pp.181-183, Lewis Publishers, 2001.
- 52) RIVM, Simple Box 2.0: a nested multimedia fate model for evaluating the environmental fate of chemicals, National Institute of Public Health and the Environment Report No.719101029, 155pp., 1996.
- 53) Wania Frank and Mackay Donald, The Global Distribution Model A Non-Steady State Multicompartment Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Global Environment, 22pp., 2000.
- 54) Wania F., Persson J., Di Guardo A. and McLachlan M., The POPCYCLING-Baltic Model A Non-Steady State Multicompartment Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Baltic Sea Environment, 81pp., 2000.
- 55) Suzuki N., Yasuda M., Sakurai T. and Nakanishi J., Simulation of long-term environmental dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans using the dynamic multimedia environmental fate model and its implication to the time trend analysis of dioxins, *Chemosphere* **40**, 969-976, 2000.
- 56) 平井康宏, 高月紘, 酒井伸一, PCB 処理促進によるリスク削減効果の検討, *環境化学* **13**, 103-115, 2003.
- 57) Wania F., Persson J., Di Guardo A. and McLachlan M.A., Fugacity-Based Multi-Compartmental Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Coastal Zone, WECC Report, 26pp., 2000.
- 58) 若林明子, 化学物質と生態毒性, 486pp., 社団法人産業環境管理協会, 2000.
- 59) US Environmental Protection Agency, Bioaccumulation Testing and Interpretation for the Purpose of Sediment Quality Assessment Status and Needs, pp.30-31, 2000.
- 60) 山田久, 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究, 地球環境研究データベース (Report1997) 平成 9 年度終了研究課題, <http://www.airies.or.jp/wise/j/J97D0200.htm>, pp. 48-64, 1997.
- 61) 内藤航, 東京湾の水棲生物におけるダイオキシン類の生物蓄積, *海洋生物* **26**,

427-433,2004.

- 62) Wu W.Z.,Schramm K-W.,Xu Y.,Kettrup A., Kettrup A.,Accumulation and partition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in the muscle and liver of fish,*Chemosphere* **43**,633-641,2001.
- 63) Sakurai T.,Kim J-G,Suzuki N.,Matsuo T.,Li D.-Q., Yao Y.,Masunaga S. and Nakanishi J., Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediment, soil, fish, shellfish and crab samples from Tokyo Bay area, Japan,*Chemosphere* **40**,627-640,2000.
- 64) Neely W.B., Branson D.R. and Blau G.E.,Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic chemicals in fish,*Environ.Sci.Technol.* **8**,1113-1115,1974.
- 65) Loonen H.,Tonkes M.,Parsons J.R. and Govers H.A.J.,Bioconcentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in guppies after aqueous exposure to a complex PCDD/PCDF mixture: relationship with molecular structure,*Aquatic Toxicology* **30**, 153-169,1994.
- 66) Masunaga S.,Yao Yuan,Ogura Isamu,Sakurai Takeo and Nakanishi Junko,Source and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo Bay basin,*Chemosphere* **53**,315-324,2003.
- 67) Isosaari Pirjo,Pajunen Hannu and Vartiainen Terttu PCDD/F and PCB history in dated sediments of rural lake,*Chemosphere* **47**,575-583,2002.
- 68) Dannenberger D.,Andersson R. and Rappe C.,Levels and Patterns of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and Biphenyls in Surface Sediments from the Western Baltic Sea (Arkona Basin) and the Oder River Estuarine System,*Marine Pollution Bulletin* **34**,1016-1024,1997.
- 69) Gaus Caroline,Papke Olaf,Dennison Nigel,Haynes David,Shaw Glen R.,Connell Des W. and Muller Jochen F.,Evidence for the presence of a widespread PCDD source in coastal sediments and soils from Queensland, Australia,*Chemosphere* **43**,549-558,2001.
- 70) Rappe C.,Andersson R.,Bonner M.,Cooper K.,Fiedler H.,Howell F.,Kulp S.E. and Lau C., PCDDs and PCDFs in Soil and River Sediment Samples from a Rural Area in the United States of America,*Chemosphere* **34**,5-7,1997.
- 71) Frignani Mauro,Bellucci Luca G.,Carraro Claudio and Favotto M.,Accumulation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Sediments of the Venice Lagoon and the Industrial Area of Porto Marghera,*Marine Pollution Bulletin* **42**,544-553,2001.

- 72) Brzuzy Louis P. and Hites Ronald A., Global Mass Balance for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans, *Environ.Sci. Technol.* **30**,1797-1804,1996.
- 73) Duarte-Davidson R., Sewart A., Alock R.E., Cousins I.T. and Jones K.C., Exploring the Balance between Sources, Deposition, and the Environmental Burden of PCDD/Fs in the U.K. Terrestrial Environment: An Aid to Identifying Uncertainties and Research Needs, *Environ.Sci. Technol.* **31**,1-11,1997.
- 74) Baker John I. and Hites Ronald A., Is Combustion the Major Source of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to the Environment? A Mass Balance Investigation, *Environ.Sci. Technol.* **34**,2879-2886,2000.
- 75) Hashimoto Shunji, Wakimoto Tadaaki and Tatsukawa Ryo, Possible Natural Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins as Evidenced by Sediment Analysis from the Yellow Sea, the East China Sea and the Pacific Ocean, *Marine Pollution Bulletin* **30**,141-346,1995.
- 76) Ogura I, Masunaga S. and Nakanishi J., Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink, *Chemosphere* **45**,173-183,2001.
- 77) Koester Carolyn J. and Hites Ronald A., Wet and Dry Deposition of Chlorinated Dioxins and Furans, *Environ.Sci. Technol.* **26**,1375-1382,1992.
- 78) Atkinson Roger, Atmospheric Chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs, *The Royal Society of Chemistry* 53-72,1996.
- 79) Brubaker Jr W.W. and Hites Ronald A., Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans: Gas-Phase Hydroxyl Radical Reactions and Related Atmospheric Removal, *Environ.Sci. Technol.* **31**,1805-1810,1997.
- 80) 土木学会, 環境工学公式・モデル・数値集, pp. 384-385, 丸善, 2004.
- 81) 宮田秀明, ダイオキシン, 258pp., 岩波書店, 2006.
- 82) 竹内正雄, 益永茂樹, 今川隆, 山下信義, 多賀光彦, ダイオキシンと環境, 112pp., 1999.
- 83) Schwarzenbach Rene P., Gschwend Philip M. and Imboden Dieter M., Environmental Organic Chemistry, pp.349-351, John Wiley and Sons Inc, 2003.
- 84) Gobas FAPCA, model for predicting the bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in aquatic food-webs: Application to Lake Ontario, *Ecological Modelling* **69**,1-17,1993.
- 85) Gobas FAPC, Zhang X. and Wells R., Gastrointestinal magnification: The mechanism of biomagnification and food chain accumulation of organic chemicals, *Environ.Sci. Technol.* **27**,

2855-2863,1993.

- 86) Fletcher C.L. and McKay W.A., Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins(PCDDs) and Dibenzofurans(PCDFs) in the Aquatic Environment-A Literature Review, *Chemosphere* **26**, 1041-1069,1993.
- 87) Thomann Robert V., Connolly John P. and Parkerton Thomas F., An Equilibrium Model of Organic Chemical Accumulation in Aquatic Food Webs with Sediment Interaction, *Environmental Toxicology and Chemistry* **11**, 615-629, 1992.
- 88) Thomann Robert V., Bioaccumulation Model of Organic Chemicals Distribution in Aquatic Food Chains, *Environ.Sci.Technol.* **23**, 699-707, 1989.
- 89) 環境庁, 平成 11 年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果,  
<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=1486>, 2000.
- 90) Sinkkonen Seija and Paasivirta Jaakko, Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling, *Chemosphere* **40**, 943-949, 2000.
- 91) Segstro Mark D., Muir Derek C.G., Servos Mark R. and Barrie Webster G.R., Long-term fate and bioavailability of sediment-associated polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins in Aquatic Mesocosms, *Environmental Toxicology and Chemistry* **14**, 1799-1807, 1995.
- 92) Adriaens Peter, Fu Quingzai and Grbic-Galic Dunja, Bioavailability and Transformation of Highly Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Anaerobic Soils and Sediments, *Environ.Sci.Technol.* **29**, 2252-2260, 1995.
- 93) Adriaens P. and Grbic-Galic D., Reductive Dechlorination of PCDD/F by Anaerobic Cultures and Sediment, *Chemosphere* **29**, 2253-2259, 1994.



### 第3章 底質表層の混合層を仮定した底質中におけるCs<sup>137</sup>濃度分布のモデル化

第2章で述べたとおり，東京湾の底質中のダイオキシン，フラン，コプラナー PCB 等のコアサンプル中の濃度分布については，1998 年に実施された環境庁<sup>1)</sup>による調査，1995 年に実施された Yamashita ら<sup>2)</sup>の調査，2000 年に実施された Hosomi ら<sup>3)</sup>の調査等がある。これらの調査結果では 1980 年代に底質中のピーク濃度が発生するケースが報告されており，この中で，Yamashita ら<sup>2)</sup>は，コアサンプル中の PCB 濃度も測定しており，この濃度のピークが発生する時期も 1980 年代初めとなっている。このタイムラグの発生する原因については，底質中の擾乱等によって見かけ上のタイムラグが発生したものと考えられるが，その現象をモデル化し，定量的にタイムラグを説明することとした。具体的には，東京湾のコアサンプル調査で得られた Cs<sup>137</sup> 濃度を指標として，海水中から底質に沈降する同物質の濃度と底質中に堆積している同物質の濃度の関係を記述できるモデルを開発した。このようなタイムラグの発生原因を説明するために底質中における生物的擾乱や物理的な擾乱等による影響を考慮するため，底質上層の一定の厚さは完全に混合していることを仮定し，底質中の化学物質の挙動をモデル化し，タイムラグの発生状況を説明することとした<sup>4)</sup>。

#### 3.1 東京湾のコアサンプリング調査の概要

環境庁と国立環境研究所は，ダイオキシン類の環境中での挙動等を評価する際の参考とするため，平成 10 年度に東京湾の 2 地点における底質のコアサンプリングを実施しており，各層毎のダイオキシン類，Pb<sup>210</sup>，Cs<sup>137</sup> 等の濃度を測定している<sup>1)</sup>。この調査では，底質の擾乱が少なく層別の年代の特定が行えるコアサンプルを選定し，Pb<sup>210</sup> 法により年代測定を実施している<sup>1)</sup>。本研究においては，東京湾で測定されたコアサンプルについて，浦安沖で採取されたコアサンプル（地点名称：St-B（北緯 35°35.816'，東経 139°55.335'））および多摩川沖で採取されたコアサンプル（地点名称：St-D（北緯 35°31.514'，東経 139°51.459'））を利用した（図 3-1）。

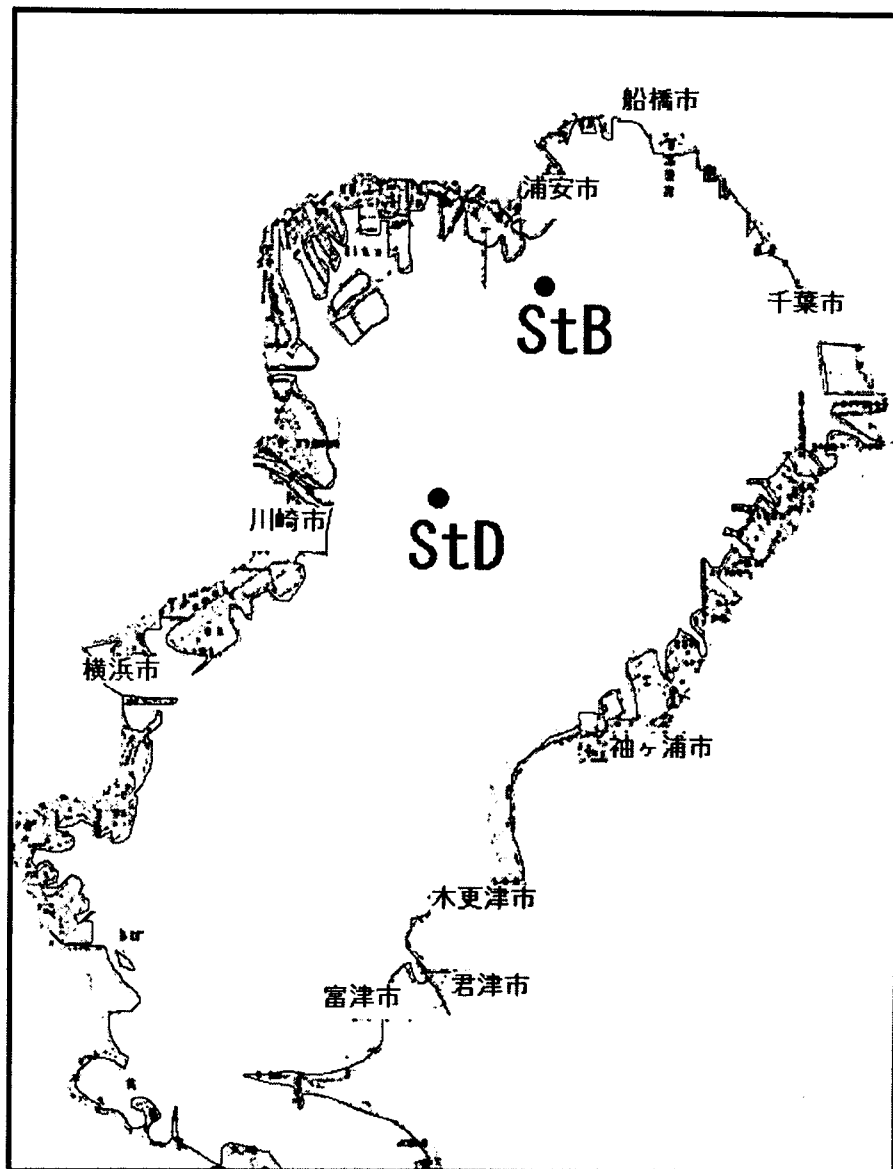


図 3-1 コアサンプルの採取位置

この調査では、ダイバーによりアクリルパイプを用いて底泥を採取し、これを実験室でスクリージャッキを用いてアクリルパイプの下部より底泥を押し出し、底質を 1 cm もしくは 2 cm 間隔で採取している。この採取されたサンプルの一部を用いて含水率、湿潤密度、密度(比重)が測定されている<sup>1)</sup>。

東京湾海底堆積物コアの年代は  $Pb^{210}$  年代測定法を使って行われた<sup>1)</sup>。底質を乾燥粉末として、5-10g とり、電気炉中で  $450^{\circ}C$ 、3 時間熱処理し、 $Pb$  キャリヤーを加え、硝酸でさらに分解した。その後白金電極を用いて電気分解を行い、白金陽極上に  $PbO_2$  として電着させ単離した。電着された鉛は  $H_2O_2$  の溶液に溶解した後、硫酸を加えて  $PbO_4$  の沈殿を作り、フィルター上に捕集した。これを 40 日間放置し  $Bi^{210}$  の生成を待って、低バックグラ

ウインドガスフローカウンターで測定した<sup>4)</sup>。

一方、コア試料の  $\text{Cs}^{137}$  濃度の測定については、底質試料 5-7g を 47mm 径の亚克力樹脂製容器に封入し測定試料とした。 $\text{Cs}^{137}$  濃度は非破壊ガンマ線計測法により、662keV のガンマ線をゲルマニウムガンマ線検出器 (ORTEC 製 LOAX と GAMMA-X) で測定することにより求めた<sup>4)</sup>。

### 3.2 底質の平均堆積速度の算定

底質の平均堆積速度を求めるにあたっては、 $\text{Cs}^{137}$  は主として 1945 年以降に実施された核実験により環境中に放出されてきたことから、1945 年以降 1998 年までの年代のサンプルを利用した。

次に、過剰  $\text{Pb}^{210}$  濃度と積算重量深度を片対数グラフに図示し、同濃度の対数値と積算重量深度の相関式を求めることにより、この傾きを活用して平均重量堆積速度を求めた。相関式は、次の対数一次式に近似した。

$$y = -r\text{Ln}(x) + c \quad (3-1)$$

ここで、 $x$  は過剰  $\text{Pb}^{210}$  濃度 ( $A_{\text{ex}}(W)$ )、 $y$  は積算重量深度 ( $W:\text{g}/\text{cm}^2$ ) を示している。St-B について求められた相関式と使用したデータを図 3-2 に示す。

一方、次の関係式が成立する。

$$A_{\text{ex}}(W) = A_{\text{ex}}(0)\exp(-\lambda W/\omega) \quad (3-2)$$

ここで、 $\lambda$  は  $\text{Pb}^{210}$  の放射壊変係数であり、 $\omega$  は平均重量堆積速度 ( $\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{年})$ ) である。なお、 $\lambda = 0.693/22.2 = 0.0312$  である<sup>9)</sup>。式(3-1)と式(3-2)を比較すると、

$$\omega = r\lambda \quad (3-3)$$

となる。式(3-3)を使用して、St-B 地点の場合、 $r=6.36$  であることから、平均重量堆積速度 ( $\omega$ ) は、 $0.198\text{g}/(\text{cm}^2\cdot\text{年})$  となる。同様の手法により計算した St-D 地点についての平

均重量堆積速度 ( $\omega$ ) は  $0.255\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$  となる (附録 6 参照)。

なお、松本ら<sup>9)</sup>は、東京湾における平均重量堆積速度を  $\text{Pb}^{210}$  法により推定しており、この結果では東京湾奥西部の  $0.5\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$  を超える値から、湾東および湾口に向かって同速度は減少しており、観音崎と富津岬を結ぶ内側の東京湾全域を平均した値は  $0.18\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年})$  と報告している。本研究で得られた平均重量堆積速度は、松本らの研究結果と比較しても整合がとれる値となっている。

また、計算された平均重量堆積速度を基礎として年代毎の平均堆積速度 ( $\text{cm}/\text{年}$ ) を求めた。この計算にあたっては、各年代に対応する層毎の間隙率および泥の密度を用いて、次の式により求めた。

$$\text{平均堆積速度 } (\text{cm}/\text{年}) = \omega / ((1 - \text{間隙率}) \times \text{泥の密度}) \quad (3-4)$$

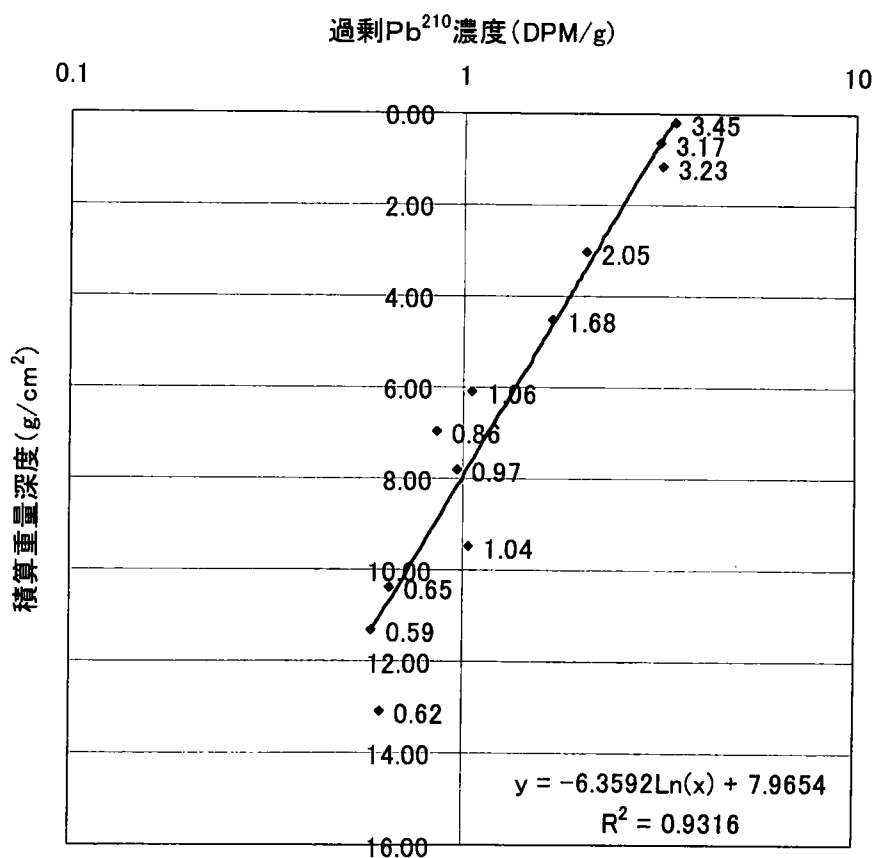


図 3-2 St-B 地点の過剰  $\text{Pb}^{210}$  濃度と積算重量深度

### 3.3 底質における化学物質の蓄積過程のモデル

沿岸域の底質と水面の境界域における主要な擾乱要因は、生物的擾乱（Bioturbation）であることがこれまで報告されている<sup>7)</sup>。この境界域においては、拡散による物質の輸送、波や潮流による擾乱も存在するが、生物的擾乱がより卓越すると報告されている<sup>7)</sup>。この生物的擾乱は底質の表層 1m 以下の深度の範囲で底質のベントスの活動により擾乱されることによるものである<sup>7)</sup>。

生物的擾乱は、これに関連する生物が多種に亘っていること、不規則な現象であること、多岐に亘る複雑な過程であることなどから、厳密なモデル化は難しい。このため、第2章でも述べたとおり生物的擾乱のモデル化については、すべての過程を総括して、ランダム混合過程（random mixing process）として記述する方法がある。このモデルは、底質の表層近くの一定の厚さを完全混合のボックスモデルと仮定して計算するものである<sup>7)</sup>。本章では、このボックスモデルによる方法により検討した。

#### 3.3.1 基礎方程式

Stolzenbach ら<sup>8)</sup>は、ボストン湾における PAH の底質中の動的な輸送を説明するために、底質の表層近くの一定の厚さを混合層とする非定常モデルを提案している。このモデルでは海水中から底質へ移行する沈降物中の PAH の濃度は毎年変化することから、これを時間の関数として特定し、かつこの濃度が混合層に入ることにより完全混合され、その結果として混合層中の濃度が形成されていくものとしている。また、PAH は混合層から下層に埋没することおよび消失によって底質と水の境界面から除去されることを仮定している。このため、混合層より下部の PAH 濃度のプロファイルは、過去の混合層濃度の履歴を反映しているものとされている。このモデルは、Berner<sup>7)</sup>が Berger ら<sup>9)</sup>の開発したモデルを基礎として示したものに基づいており、基本式は、式(3-5)のとおりとなる。また、概念図を図 3-3 に示す。

$$L \frac{dC}{dt} = W_{\infty} C_d - (K_s + W_{\infty}) C \quad (3-5)$$

L : 底質中の混合層の厚さ (cm)

$C$  : 底質中の混合層内の PAH の濃度 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )

$W_{\infty}$  : 堆積速度 ( $\text{cm}/\text{年}$ )

$C_d$  : 沈降物中の PAH の濃度 ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )

$K_s$  : 堆積物から水中への損失を反映した堆積物・水間の平衡定数 ( $\text{cm}/\text{年}$ )

ここで、各層の平均堆積速度は底質の下層部ほど底質の自重により圧密が起こることから、見かけ上小さな速度になり、一定の値に収束した速度を  $W_{\infty}$  と定義している。

本研究では、この基本式を東京湾の St-B 地点および St-D 地点における  $\text{Cs}^{137}$  の濃度に適用することを試みた。計算にあたっては、基礎式(3-5)に基づき、沈降物中の  $\text{Cs}^{137}$  の濃度 ( $C_d$ ) を推定した。

本研究においては、堆積物から水中への損失を反映した堆積物・水間の平衡定数 ( $K_s$ ) は考慮しなかった。ただし、 $\text{Cs}^{137}$  は半減期 30 年の放射性核種であることから、この崩壊速度を考慮して濃度が減少するものとした。また、PAH 濃度の代わりに東京湾 St-B 地点および St-D 地点のコアサンプリング結果から得られた年代毎の堆積物中の  $\text{Cs}^{137}$  の濃度を  $C$  とし、また、3.2 で計算された年代毎の平均堆積速度 ( $\text{cm}/\text{年}$ ) から算定した堆積速度を  $W_{\infty}$  とした。

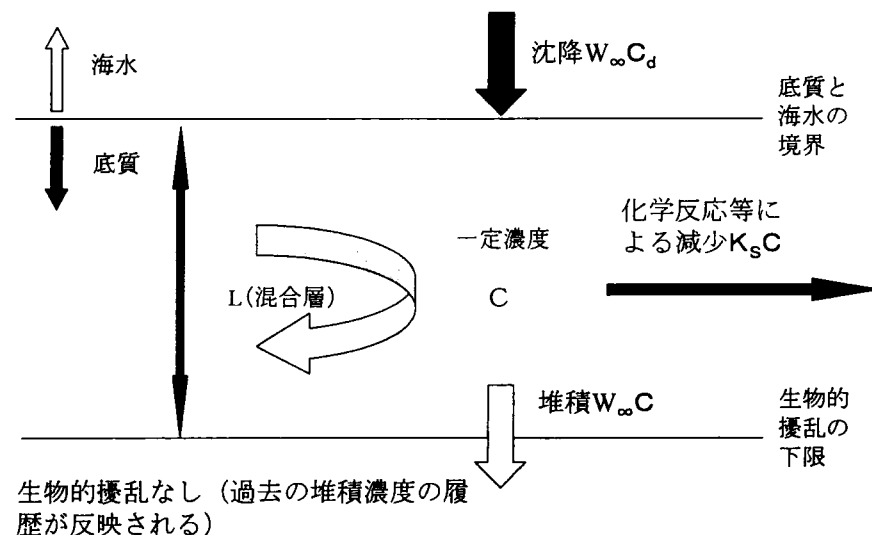


図 3-3 底質内完全混合モデルの模式図

### 3.4 計算の前提条件および計算結果

底質中の混合層の厚さ (L) については、St-B 地点の場合、1995 ～ 98 年の沈降物中の過剰  $Pb^{210}$  濃度については、ほぼ一定の値を示していたことから、これらの年代に対応する層の中では生物的擾乱により完全混合されていると仮定した。すなわち、1995 年の深さに相当する底質表面から 5cm の深さまでを混合層と仮定した。

また、St-D 地点については、1997 ～ 98 年の沈降物中の過剰  $Pb^{210}$  濃度についてはほぼ一定の値を示している一方、1989 年の濃度は明らかに異なっており、1997 年（深さ 3cm に相当）と 1989 年（深さ 11cm に相当）の間に相当する深度において混合層が存在することが推定された。ただし、この間はサンプリングデータが欠如していたことから、St-B 地点と同様に 1995 年の深さに相当する底質表面から 5cm の深さまでを混合層と仮定した。なお、Stolzenbach ら<sup>9)</sup>のボストン湾における解析においても混合層厚さを 5cm と仮定して計算を行っている。

堆積速度 ( $W_{\infty}$ ) については、St-B 地点の場合、各年代の平均堆積速度は、1946 ～ 60 年までの値がほぼ一定の値になっていたことから、この間の平均堆積速度の平均値 (0.44cm/年) を堆積速度 ( $W_{\infty}$ ) として計算した。また、St-D 地点の堆積速度 ( $W_{\infty}$ ) については、ほぼ一定の値に近づいていると考えられる 1946 ～ 54 年の平均堆積速度の平均値 (0.73cm/年) を堆積速度 ( $W_{\infty}$ ) として計算した。

沈降物中の  $Cs^{137}$  の濃度 ( $C_d$ ) を推定するための数値計算を行うに当たっては、まず任意の  $C_d$  濃度曲線を与え、式(3-5)に基づき、タイムステップを 1 年とし、ルンゲックッタ法による数値計算を実施して得られた堆積物中の濃度 ( $C$ ) と堆積物中の  $Cs^{137}$  濃度の実測値を比較した。比較した結果に基づき、はじめに与えた  $C_d$  濃度曲線を変化させ、実測値の分布状況を的確に表現できるような  $C$  曲線が得られるまで、同様の手順を繰り返すことにより求めた。

この手法により求められた沈降物中の濃度 ( $C_d$ ) と堆積物中の濃度 ( $C$ ) について、St-B 地点および St-D 地点のそれぞれについて示したものが、図 3-4 および図 3-5 である。なお、堆積物中の  $Cs^{137}$  濃度の実測値は、両図中に併せて示されている。図 3-5 の St-D 地点においては、推定された  $C$  曲線により実測値が良好に再現されている。一方、図 3-4 の St-B 地点については、1963 ～ 73 年の間、推定された  $C$  曲線の値より実測値の方が小さな値となっていることが認められる。これは、この間何らかの外的な要因による乱れが発生した

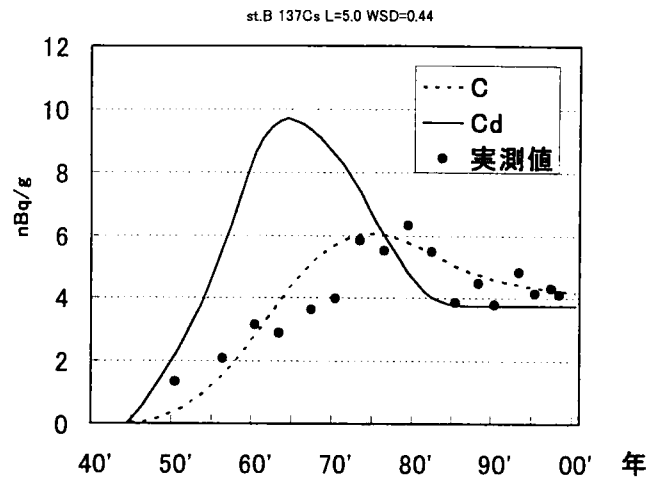


図 3-4 St-B 地点における C 曲線（点線）および  
C<sub>d</sub> 曲線（実線）

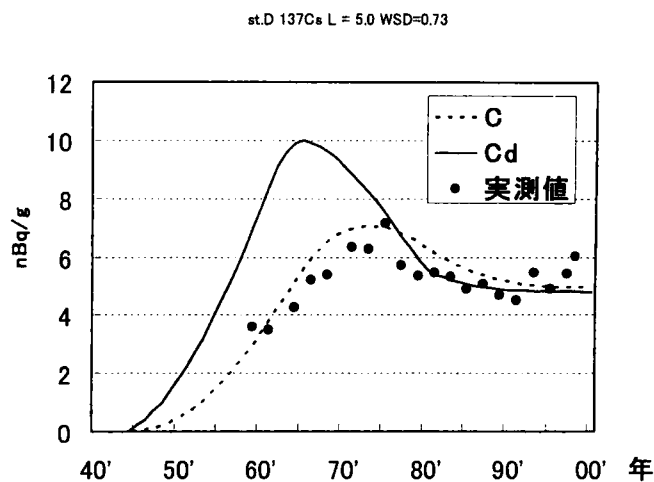


図 3-5 St-D 地点における C 曲線（点線）および  
C<sub>d</sub> 曲線（実線）

可能性があることが推測される。この外的な乱れの要因の一つとしては、データのサンプリングが行われた東京湾 St-B 地点は、浦安沖に位置しており、浦安地区の埋立の影響を受けた可能性が考えられる。浦安市によれば、1965～75 年の間と 1972～80 年の間の 2



回、浦安地域の埋立が実施されている<sup>10)</sup>。最初の埋立の時期と過剰  $\text{Pb}^{210}$  濃度の乱れている 1963 ～ 73 年の時期はほぼ重なっていることから、この埋立の影響を受けている可能性があるものと考えられる。

図 3-4 および図 3-5 から明らかなように、推定された沈降物中の  $\text{Cs}^{137}$  の濃度 ( $C_d$ ) についてはいずれの地点においても 1945 年頃から濃度が上昇し、1964 年頃をピークにその後は減少に転じている。また、1980 年以降はほぼ一定の値で推移している。一方、堆積物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度 ( $C$ ) の近似曲線について見ると、1945 年以降上昇し、1975 年頃をピークにその後は緩やかに減少する傾向を示している。このため、沈降物中の濃度 ( $C_d$ ) のピークは堆積物中の濃度 ( $C$ ) のピークが発生する時期より約 10 年前に出現していたことがいずれの地点においても推定された。また、ピーク時の沈降物中の濃度 ( $C_d$ ) は、いずれの地点においても約  $10\text{nBq/g}$  となっていたものと推定される。

一方、Igarashi ら<sup>11)</sup>により別途報告されている 1957 年以降の東京と筑波において観測されている大気降下物中の  $\text{Cs}^{137}$  の活動量 (activity) の経年変化についてみると、図 3-6 に示すとおり 1963 年に濃度のピークが出現し、その後 1985 年まで濃度が減少している。大気降下物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度に影響を与える大気圏核実験は 1963 年 7 月の部分的核実験停止条約成立するまでの間、米国、ロシア、英国により行なわれている<sup>9)</sup>。このため、大気降下物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度は 1950 年代後半から 1960 年代前半にかけて最も濃度が高くなっており、以後同濃度は減少している<sup>11)</sup>。

ここで、図 3-4 および図 3-5 を見ると、沈降物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度 ( $C_d$ ) のピークが発生した時期と大気降下物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度のピークが発生した時期は、ほぼ同じになっている。両地点における沈降物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度 ( $C_d$ ) の分布がほぼ一致していることを踏まえると両地点とも大気降下物による影響を同様に受けた結果、類似のパターンを示しているものと解釈できる。また、1980 年代以降は堆積物中の  $\text{Cs}^{137}$  の濃度 ( $C$ ) および沈降物中の  $\text{Cs}^{137}$  の濃度 ( $C_d$ ) が緩やかに減少している。これは大気降下物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度は減少しているが、一定の  $\text{Cs}^{137}$  が流域から負荷されつづけていることを示唆しているものと考えられる。

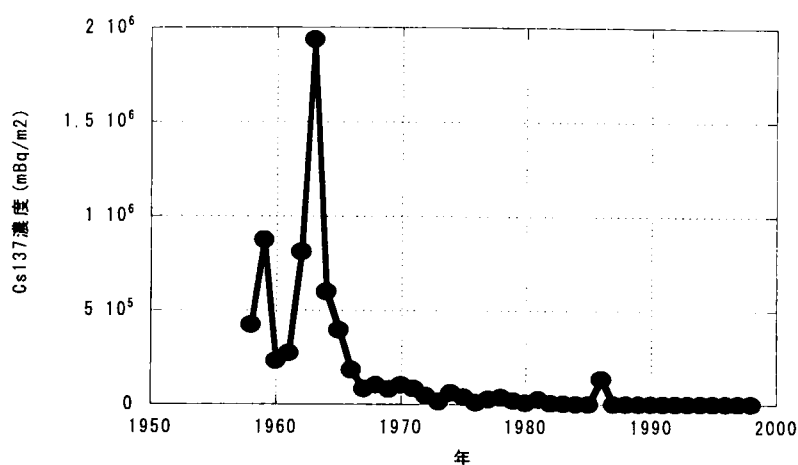


図 3-6 大気降下物中における Cs<sup>137</sup> の活動量 (Igarashi ら<sup>11)</sup>)

### 3.5 今後の課題

本章においては、Cs<sup>137</sup> の底質内における濃度分布をモデル化することを試みたが、今後、他の化学物質を対象として同様の検討を行うことも可能である。すなわち、底質の堆積物中の化学物質の濃度分布を基礎として、海水中の沈降物中の化学物質の濃度の推移を推定することが可能となるものと考えられる。たとえば、既に説明したとおり Yamashita ら<sup>2)</sup>によれば、東京湾の底質のコアサンプル中の PCB 濃度のピークが発生する時期は、1980 年の前半となっており、PCB の生産等が禁止された 1972 年よりずれていることが報告されている。このようなピーク濃度の出現する時期がずれることについても本章で開発したモデルを活用することにより説明できる可能性がある。

また、このモデルを活用することにより、将来、海水中の沈降物中の化学物質濃度を低減する対策を講じた場合の堆積物中の濃度分布の変遷についても予測することが可能となるものと考えられる。

### 3.6 まとめ

本章では、底質表層の一定の厚さ（混合層厚さ 5cm）は、生物学的擾乱等により、完全に

混合していることを想定したモデルにより、海水中を沈降する物質中に含まれる  $\text{Cs}^{137}$  濃度の経年変化を推定した。この推定結果と大気降下物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度の経年変化の実測値を比較した。 $\text{Cs}^{137}$  については、米国・ロシア等の大気圏核実験による影響で大気降下物質中の濃度は、1960 年代初めにピーク濃度が発生しているが、底質コアサンプル中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度は St-B および St-D のいずれの地点も 1970 年代半ばに濃度のピークが発生しており、両者のピークの発生時期に関してタイムラグが存在している。底質コアサンプル中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度を基礎として、同モデルにより推定した結果次の点が明らかになった。

- 海水中を沈降する物質中に含まれる  $\text{Cs}^{137}$  濃度のピークが発生する時期は、いずれの地点についても 1960 年代初めとなっており、大気降下物中に含まれる  $\text{Cs}^{137}$  濃度のピークが発生する時期とほぼ同じになることが推定された。
- また、両地点において推定された海水中を沈降する  $\text{Cs}^{137}$  濃度の経年変化についてみると、1960 年代初めのピーク濃度、60 年代初め以降の濃度の推移についても、ほぼ同様の値となっており、ほぼ同程度の  $\text{Cs}^{137}$  による負荷があったものと推察された。
- いずれの地点においても 1980 年代以降の堆積物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度は緩やかに減少していることから、一定の  $\text{Cs}^{137}$  が流域から負荷されつづけていることが示唆された。

#### 参 考 文 献

- 1) 環境庁, 平成 10 年度ダイオキシン類コアサンプリング調査 (年代別ダイオキシン類測定) 結果について, 117pp., 1999.
- 2) Yamashita N., Kannan K., Imagawa T., Villeneuve D.L., Hashimoto S., Miyazaki A. and Glesy J.P., Vertical Profile of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Biphenyls, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Alkylphenols in a Sediment Core from Tokyo Bay, Japan, *Environ.Sci.Technol.* **34**, 3560-3567, 2000.
- 3) Hosomi Masaaki, Matsuo Tomonori, Dobashi Sirou, Katou Sinji and Abe Hirohide, Survey of dioxins in Tokyo Bay bottom sediment, *Marine Pollution Bulletin* **47**, 68-73, 2003.
- 4) 志々目友博, 渡辺正孝, 土井妙子, 堆積物コア中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度分布のモデル化に関する研究, *海岸工学論文集* **49**, 966-970, 2002.
- 5) 日本海洋学会編, 沿岸環境調査マニュアル, 恒星社厚生閣, pp.37-39 および pp.117-119, 1986.
- 6) 松本英二, 大嶋和雄, 西村昭, 木下泰正, 斎藤文紀, 村上文敏, 青木市太郎, 富樫茂子, 狛武,

赤潮による底質汚染機構に関する研究, 昭和 56 年度環境保全研究成果集 ( I ) , 環境庁  
企画調整局研究調査課編, pp.62.1-62.15, 1981.

- 7) Berner R.A., Early Diagenesis, Princeton University Press, pp.42-45, 1980.
- 8) Berger Wolfgang H., Heath G. Ross, Vertical mixing in Pelagic Sediments, *Journal of Marine Research* **26**, 134-143, 1968.
- 9) Stolzenbach K.D. and Adams E., Exchange of contaminants between the sediments and the water column, Contaminated Sediments in Boston Harbor, MIT Sea Grant College Program, pp.45-73, 2001.
- 10) 浦安市, [http://www.city.urayasu.chiba.jp/konnamati/mukasi/mukashi\\_banashi/nepyo\\_kaisetu.html](http://www.city.urayasu.chiba.jp/konnamati/mukasi/mukashi_banashi/nepyo_kaisetu.html), 2001.
- 11) Igarashi Yasuhito, Otsuji-Hatori Makiko and Hirose Katsumi, Recent Deposition of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  Observed in Tsukuba, *J. Environ. Radioact.* **31**, 157-169, 1996.

## 第4章 底質中移流・拡散モデルによる底質中のダイオキシン, フラン, コプラナー

### PCB濃度分布のモデル化

第3章では、底質上層の一定の厚さにおいて生物的擾乱等で完全混合している状態を仮定したモデルにより、タイムラグが発生することを説明できることを示した。ただし、このモデルは Berger ら<sup>1)</sup>が開発したモデルと基本的に同じタイプであり、第2章で述べたとおり、生物的擾乱等による影響を過大に評価している可能性があるとして Jones ら<sup>2)</sup>により批判されている面もあり、より精緻なモデル化を図り、海水中を沈降する物質中の濃度の推定精度を向上させる必要がある。このため、本章では底質の堆積に伴う移流現象と底質中の生物的擾乱等による影響を渦拡散に類似させた底質中の拡散現象を考慮した底質鉛直方向の移流・拡散方程式を基礎としてタイムラグの発生する現象をモデル化することとした<sup>4)</sup>。

#### 4.1 底質中の移流・拡散モデル

##### 4.1.1 基礎式

本章では、次の基礎式に基づき、指数関数型の生物的擾乱等による拡散係数を仮定し、2地点において、 $Pb^{210}$ 、 $Cs^{137}$  濃度の再現を確認した後、ダイオキシン, フラン, およびコプラナー PCB の底質中における挙動を検討することとした。

$$-\frac{\partial}{\partial z}(\omega c) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z}\right) - \lambda c = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (4-1)$$

$$D = D_0 \exp(-0.693z/H) \quad (4-2)$$

$\omega$  : 底質の堆積速度 (cm/年)

$c$  : 底質中の対象物質の濃度 (pg/g)

$\lambda$  : 崩壊定数等 (1/年)

$D$  : 生物的擾乱等による底質中における拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

$D_0$  : 生物的擾乱等による底質表層における拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{年}$ )

$H$  : 混合層に関するパラメーター ( $\text{cm}$ )

$z$  : 底質表層からの深度 ( $\text{cm}$ )

#### 4.1.2 計算の前提条件

上記モデルの左辺第一項は、海水中から沈降物により堆積物が深い方向に見かけ上移行するプロセスをモデル化したものである。なお、図 4-1 に示すとおり沈降物の堆積速度を  $\omega$  とすると、 $t$  時間後に  $\omega t$  の厚さが堆積することから、海水と底質の境界面を深度方向軸の原点とすると層 A の座標は、 $t$  時間後において  $\omega t$  増加することになる。

左辺第二項は生物的擾乱等により底質中が擾乱されることによりコプラナー PCB（以下「Co-PCB」という。）が拡散する状況をモデル化したものである。拡散係数に相当する  $D$  については、表層から底質方向に深くなるに従い、その値が指数関数的に減少することを想定し、混合層に関するパラメーターに示される深度において表層の  $1/2$  の拡散係数になるモデルを想定した。

左辺第三項は、化学物質の分解により濃度が減衰することをモデル化したものである。ちなみに、 $\text{Pb}^{210}$  と  $\text{Cs}^{137}$  の場合、崩壊定数を  $\lambda$  として設定し、Co-PCB については底質中の分解特性を考慮した  $\lambda$  を採用した。

このモデルの模式図を図 4-1 および図 4-2 に示す。また、式(4-1)の差分形式を図 4-3 に示す。

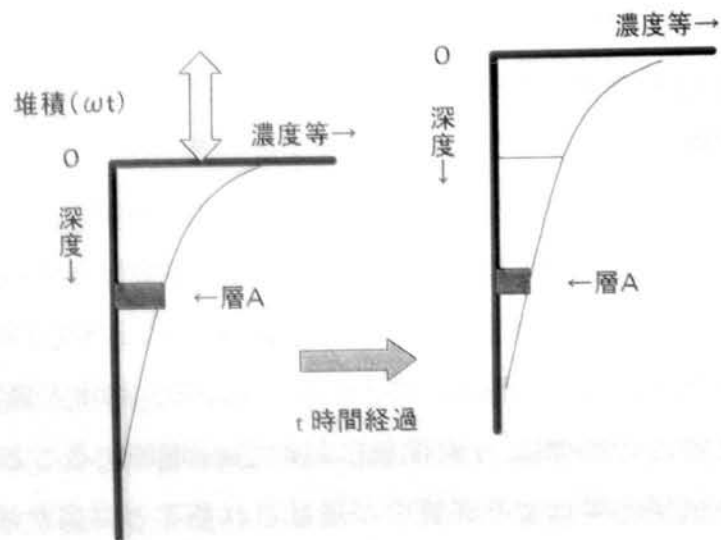


図 4-1 堆積過程のモデル化

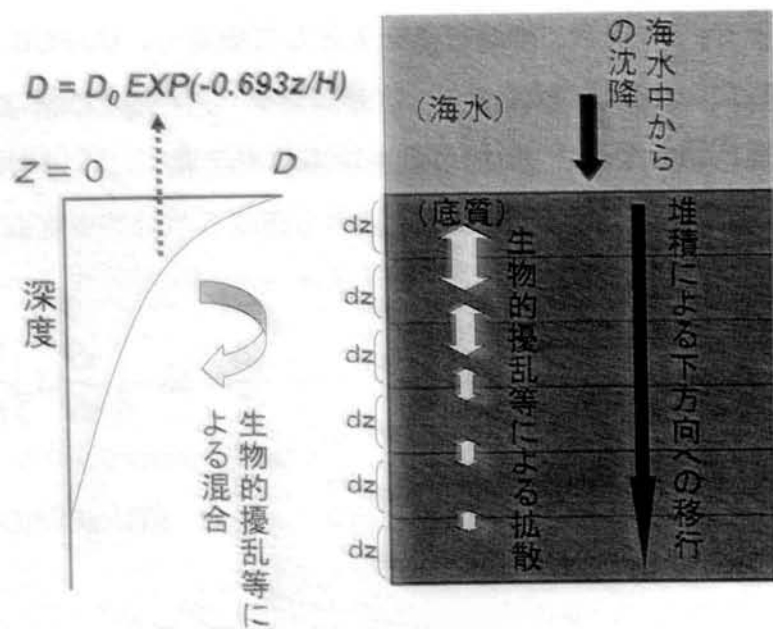


図 4-2 底質中の拡散過程と拡散係数のモデル化

$$\begin{aligned}
\text{レーヤー 1} \quad \Delta C_1 &= [(C_2 - C_1)R / dz + (I - C_1)\omega / dz - \lambda C_1] \Delta t \\
\text{レーヤー 2} \quad \Delta C_2 &= [(C_1 + C_3 - 2C_2)R / dz + (C_1 - C_2)\omega / dz - \lambda C_2] \Delta t \\
\text{レーヤー 3} \quad \Delta C_3 &= [(C_2 + C_4 - 2C_3)R / dz + (C_2 - C_3)\omega / dz - \lambda C_3] \Delta t \\
&\vdots \\
&\vdots \\
&\vdots \\
&\vdots \\
\text{レーヤー } M-1 \quad \Delta C_{M-1} &= [(C_{M-2} + C_M - 2C_{M-1})R / dz + (C_{M-2} - C_{M-1})\omega / dz - \lambda C_{M-1}] \Delta t \\
\text{レーヤー } M \quad \Delta C_M &= [(C_{M-1} - C_M)R / dz + (C_{M-1} - C_M)\omega / dz - \lambda C_M] \Delta t
\end{aligned}$$

(注) レーヤー 1 は、表層であり、レーヤー M は最下端の層である。

$I$ =海水中を沈降する物質中の濃度,  $R=D/dz$

図 4-3 底質中の移流拡散方程式の差分表示 (Peng ら<sup>5)</sup>による)

この偏微分方程式の中で、底質の堆積速度 ( $\omega$ )、生物的擾乱等による底質表層における拡散係数 ( $D_0$ )、混合層に関するパラメーター ( $H$ ) を設定する必要がある。

$H$  は混合層に関するパラメーターであり、東京湾における底質中の  $Cs^{137}$  の濃度分布についてモデル化するにあたって志々目ら<sup>6)</sup>が推定した混合層厚さである 5cm を採用した。 $D_0$  については、 $Pb^{210}$  および  $Cs^{137}$  の底質中の濃度分布を再現できるようキャリブレーションを行った結果、 $0.1\text{cm}^2/\text{年}$ と設定した。ちなみに、これまで、いくつかの係数が報告されてきている。ハドソン湾の底質について推定した Olsen ら<sup>3)</sup>の研究では、 $Cs^{137}$  および  $Pu^{239,240}$  を指標とし、底質表層の拡散係数の値を  $0.01 \sim 10.0 \text{ cm}^2/\text{年}$ と推定している。Fuller ら<sup>7)</sup>の研究では、サンフランシスコ湾における底質中の  $Pb^{210}$  に関する濃度分布を再現できる拡散係数は  $71\text{cm}^2/\text{年}$ であると報告している。Christensen ら<sup>8)</sup>の研究では、 $Pb^{210}$  の濃度を指標として、ヒューロン湖における底質表層の拡散係数は、 $0.4 \sim 22.0\text{cm}^2/\text{年}$ と報告している。

境界条件は、水面と底質の境界域に経年的な濃度の変化を任意に与えるとともに、底質の底においては濃度勾配が 0 (すなわちフラックスが 0) になるよう設定した。また、経年的な濃度は 1936 ~ 98 年の範囲で推定した。この他、物質の消滅に関する係数は、分解しないことを仮定して計算した。この理由は、第 2 章で述べたとおり、底質中のダイオキシン類 (ダイオキシン, フラン, およびコプラナー PCB) の半減期は、水中における場合と異なり、100 年以上に及ぶ長期間となることが報告されている例があること、また、毒性換算しない全異性体の総量を対象としたため、一部の異性体の分解等が行われた場合であっても、異なる異性体・同族体等になっている可能性があり、無機化までの半減期は



明らかになっていないためである。

また、 $Pb^{210}$  と  $Cs^{137}$  の実測濃度を考慮したキャリブレーション結果から、堆積速度は、St-B 地点については 0.6cm/年と、また、St-D 地点については 0.78cm/年と各々設定した。

## 4.2 インパクトマトリックスを活用したモデル

### 4.2.1 逆問題として海水中を沈降する物質中濃度を求める手法

次に上記の式(4-1)および式(4-2)の基礎式に基づき異性体毎に海水中を沈降する物質中に含まれる Co-PCB 濃度を求めることは可能であるが、本研究では計算効率を向上させるために海水中を沈降する物質中と底質中の濃度の関係を記述できる行列（以下「インパクトマトリックス」という。）を作成し、これを活用して海水中を沈降する物質中の濃度を異性体毎に簡易に求める手法を採用した。

ユニットインパルスは、45 年間のうち、特定の 1 年のみ 1 の大きさとし、他の年は 0 の大きさとする 45 次元変数のベクトルである。このベクトルは、1954 ～ 98 年まで各年のものが 45 種類作成される。この各ユニットインパルスを式(4-1)および(4-2)に入力した結果得られる底質鉛直方向に 0.02m 間隔で深度 0.4m までの濃度分布を示す 20 次元変数のベクトル 45 組を各列の要素とする行列を **A** とする。1954 ～ 98 年までの間に海水中を沈降する物質中に含まれる Co-PCB 濃度で形成される 45 次元変数の任意のベクトル **X** を同行列に乗ずると、その結果、45 年間に海水中を沈降した物質により底質中に形成される底質中の濃度分布が 0.02m 間隔で深度 0.4m までのものとして得られる。この濃度分布を 20 次元変数のベクトル **Y** とする。すなわち、行列 **A** は、海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度を示すベクトル **X** を入力することにより、その応答である底質中の濃度分布を示すベクトル **Y** を出力する応答関数に相当するインパクトマトリックスである。実際は、底質中の濃度分布 **Y** が測定されていることから、この **Y** を基礎として行列 **A** を基礎として海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度を示すベクトル **X** を推定する逆問題として捉えることができる。

$$\mathbf{AX} = \mathbf{Y} \quad (4-3)$$

Christensen ら<sup>8)</sup>は、150 年間に海水中から底質に沈降するプロセスを 15 年毎の 10 期間

に分割するとともに、底質を 10 層に分割して 10 行 × 10 列のインパクトマトリックスを作成した。この研究では底質 10 層中の亜鉛濃度分布を示す 10 次元変数のベクトルを  $Y$  とし、これにインパクトマトリックスの逆行列を乗じることにより海水中を沈降する物質中に含まれる亜鉛濃度 ( $X$  に相当する濃度) を求めている。具体的には、インパクトマトリックスを求める過程では、海水中を沈降する物質中の亜鉛濃度が 15 年単位で濃度が変化し、15 年間は一定の濃度となっているものと仮定している。対象となる期間は 150 年間となっており、この間 15 年間隔で計算していることから、時間は 10 区分されている。この研究では、ユニットインパルスは 10 区分の中の 1 区分のみ 1 の大きさとし他の区分は 0 の大きさとする 10 次元変数のベクトルであり、各区分毎に 10 種類が作成されている。このユニットインパルスを底質中の亜鉛の挙動を表現する基礎式に入力すると、底質鉛直方向 10 層の濃度分布を示す 10 次元変数のベクトルが得られる。10 種類のユニットインパルスに対応して得られる 10 組の 10 次元変数ベクトルを要素とする 10 行 × 10 列の正方行列を応答関数としている。

このような長期間を対象とした計算を行う場合、海水中を沈降する物質中に含まれる亜鉛濃度については 15 年間は一定の濃度となるとともに、底質中の濃度分布も 15 年間に堆積した厚さを 1 層として取り扱うこととなるため、いずれの濃度もばらつき等に伴うノイズ等を平滑化することができたものと考えられる。一方、本研究の対象となる 45 年間という短期間について 1 年単位で経年変化を求める場合、年単位で変動するノイズを平滑化することができないことから、インパクトマトリックス  $A$  の逆行列が得られた場合であっても、この逆行列に基づき推定した結果では、海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度は不安定な解としてしか推定できない場合があることから、Christensen らと同様の推定を行うことはできないものと判断した。

一般的に、原因  $X$  に対する結果  $Y$  の因果関係は、 $K: Y = KX$  で表現することができる。特に  $X$  と  $Y$  が線形の場合、次の関係を満たす<sup>9)</sup>。

$$K(C_1X_1 + C_2X_2) = C_1KX_1 + C_2KX_2 \quad (4-4)$$

この線形の関係を数学的に表現すると次の一次結合である積分形式として表現できる。<sup>9)</sup>

$$y(s) = \int k(s,t)x(t)dt \quad (4-5)$$

これは、第 1 種のフレドホルム (Fredholm) 型積分方程式と呼ばれるもので、 $k(s,t)$ はこの

方程式の核と呼ばれる<sup>10)</sup>。この核について次の式(4-6)の形式が、いわゆる畳み込み方程式に該当するものである<sup>10)</sup>。

$$y(s) = \int k(s-t)x(t)dt \quad (4-6)$$

第1種フレドホルム (Fredholm) 型積分方程式は、いわゆる数学的には「アダマールの意味での適切性」として定義される次の条件を一般的に満たさない非適切 (ill-posed) なものとされている<sup>9)</sup>。

- ①解の存在 (与えられた条件、またはデータに対して問題の解が存在すること)
- ②解の一意性 (条件が与えられれば、問題の解があったとしても唯一つしかないこと)
- ③解の安定性 (与えられた条件 (すなわちデータ) における微小変動が対応する解の変動に大きな影響を与えないこと)

このため、逆問題を解くためには、真の解の近似解を求める問題とすることにより適切な問題 (well-posed) として取り扱う必要がある。式(4-6)に示される第1種フレドホルム (Fredholm) 型積分方程式は、抽象的な形として次の形式となる<sup>9)</sup>。

$$Kx = y \quad (4-7)$$

ここで  $K$  は数学的には、ヒルベルト空間<sup>11)</sup>  $H_1$  からヒルベルト空間  $H_2$  への線形作用素である。この場合、 $K^*$  を  $K$  の共役作用素<sup>12)</sup> とし、 $I$  を  $H_1$  上の恒等作用素とすると任意の正の数  $\alpha$  に対して、作用素  $K^*K + \alpha I$  は有界な逆を持つ<sup>9)</sup>。つまり、方程式

$$(K^*K + \alpha I)x_\alpha = K^*y \quad (4-8)$$

---

\*1 ノルムが定義される計量空間  $L$  の元の無限列  $\{u_k\}$  が  $\lim_{k \rightarrow \infty} \|u_k - u\| = 0$  のとき、これをコーシー列というが、 $L$  のいかなるコーシー列も  $L$  の元に収束するとき、 $L$  は完備であるという。内積 (内積の公理である、正值性、対象性、線形性が成立する) から定義されるノルムが定める距離に関して完備な線形空間をヒルベルト空間という<sup>10)</sup>。 $n$  次元ユークリッド空間  $R^n$  はヒルベルト空間の部分集合である。

\*2 内積を  $\langle, \rangle$  で定義した場合、 $\langle Kf, g \rangle = \langle f, K^*g \rangle$  が成立する。

を解く問題は適切であるとされている<sup>9)</sup>。この一意解

$$\mathbf{x}_\alpha = (\mathbf{K}^* \mathbf{K} + \alpha \mathbf{I})^{-1} \mathbf{K}^* \mathbf{y} \quad (4-9)$$

は、最小ノルム解に対する Tikhonov 近似と呼ばれている<sup>9)</sup>。

この近似手法の具体的なものの一つとして次の目的関数を最小化する問題として扱う<sup>10)</sup>。

$$\phi = \|\mathbf{A} \mathbf{x} - \mathbf{y}\|^2 + \alpha \|\mathbf{x}\|^2 \quad (4-10)$$

ここで、 $\alpha$  は任意の数である。第二項は、解を安定化させるための項である。すなわち、 $\alpha$  をなるべく小さくしつつ、解が発散しないような条件で  $\mathbf{x}$  を求めることになる。第二項は、様々な関数形態を想定する手法があるが、式(4-10)では一般的によく利用されている  $\mathbf{x}$  のノルムの2乗を採用したものである。

目的関数を最小化するためには、スカラー  $\phi$  をベクトル  $\mathbf{x}$  で微分したものをゼロとする<sup>\*1</sup> ことにより最小化の条件が求められる。この最小化の条件の場合に求められる  $\mathbf{x}$  は次の行

---

\*1  $\mathbf{x}$  の成分を  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  とすると、 $\partial \phi / \partial x_1 = \partial \phi / \partial x_2 = \dots = \partial \phi / \partial x_n = 0$  を意味する。

列'になる。

$$\mathbf{x} = (\mathbf{A}'\mathbf{A} + \alpha \mathbf{I})^{-1} \mathbf{A}'\mathbf{y} \quad (4-11)$$

なお、ベクトル  $\mathbf{x}$  と  $\mathbf{y}$  の内積を  $\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle$  と表す場合、 $\langle \mathbf{Ax}, \mathbf{y} \rangle = \langle \mathbf{x}, \mathbf{A}'\mathbf{y} \rangle$  が成立することから、転置行列が共役作用素となる。このため、式(4-11)は、式(4-9)の表現形態の一つと解釈できる。

$$*1 \quad \phi = (\mathbf{Ax} - \mathbf{y})^2 + \alpha \mathbf{x}^2 \rightarrow \min$$

$$\begin{aligned} \phi &= (\mathbf{Ax} - \mathbf{y})'(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) + \alpha \mathbf{x}'\mathbf{x} \\ &= ((\mathbf{Ax})' - \mathbf{y}')(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) + \alpha \mathbf{x}'\mathbf{x} \\ &= (\mathbf{x}'\mathbf{A}' - \mathbf{y}')(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) + \alpha \mathbf{x}'\mathbf{x} \\ &= \mathbf{x}'\mathbf{A}'\mathbf{Ax} - \mathbf{x}'\mathbf{A}'\mathbf{y} - \mathbf{y}'\mathbf{Ax} + \mathbf{y}'\mathbf{y} + \alpha \mathbf{x}'\mathbf{x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial \phi / \partial \mathbf{x} &= (\mathbf{A}'\mathbf{A} + (\mathbf{A}'\mathbf{A})')\mathbf{x} - \mathbf{A}'\mathbf{y} - (\mathbf{y}'\mathbf{A})' + 2\alpha \mathbf{Ix} \\ &= (\mathbf{A}'\mathbf{A} + \mathbf{A}'\mathbf{A})\mathbf{x} - \mathbf{A}'\mathbf{y} - \mathbf{A}'\mathbf{y} + 2\alpha \mathbf{Ix} \\ &= 2\mathbf{A}'\mathbf{Ax} - 2\mathbf{A}'\mathbf{y} + 2\alpha \mathbf{Ix} = 0 \end{aligned}$$

$$\therefore 2\mathbf{A}'\mathbf{Ax} - 2\mathbf{A}'\mathbf{y} + 2\alpha \mathbf{Ix} = 0$$

$$(\mathbf{A}'\mathbf{A} + \alpha \mathbf{I})\mathbf{x} = \mathbf{A}'\mathbf{y}$$

$$\underline{\mathbf{x} = (\mathbf{A}'\mathbf{A} + \alpha \mathbf{I})^{-1} \mathbf{A}'\mathbf{y}}$$

(参考) 以上の計算の過程では、次の公式を利用している。

○任意の  $n \times n$  行列  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  に対して、 $(\mathbf{AB})' = \mathbf{B}'\mathbf{A}'$  が成立する。

○ $\beta$  と  $\mathbf{x}$  はともに列ベクトルであり、 $\mathbf{A}$  は行列とすると  $\mathbf{x}$  の微分に関して次の関係が成立する。

$$(\partial \beta' \mathbf{x}) / \partial \mathbf{x} = (\partial \mathbf{x}' \beta) / \partial \mathbf{x} = \beta$$

$$(\partial \mathbf{x}' \mathbf{Ax}) / \partial \mathbf{x} = (\mathbf{A} + \mathbf{A}')\mathbf{x}$$

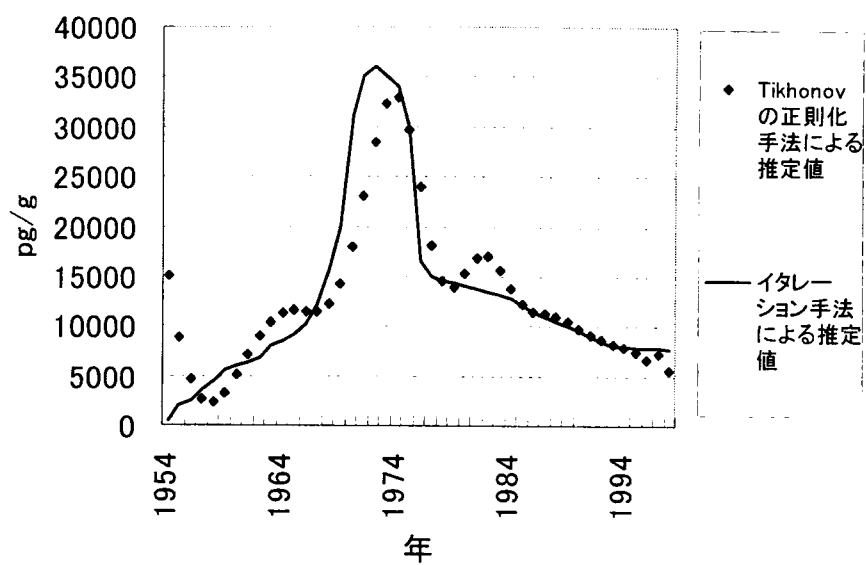


図 4-4 Tikhonov の正則化手法による推定

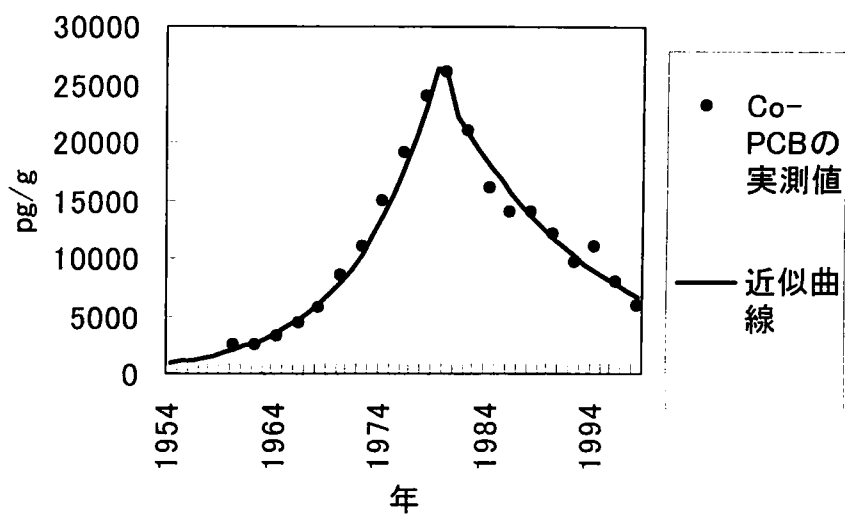


図 4-5 底質コア中の Co-PCB 濃度の実測値と近似曲線

第3章の図 3-1 中に示されている St-D 地点の Co-PCB 濃度について Tikhonov の正則化手法を適用して、海水中を沈降する物質中に含まれる Co-PCB 濃度を推定したものが、図 4-4 である。このケースでは、 $\alpha$  を連続的に小さくし、 $\alpha = 0.01$  として逆解析を行った結果となっている。

ここで、底質中の濃度分布（ベクトル  $y$ ）については、1 年間隔のデータが必要となるが、実測値については 1 年間隔のデータとなっていないことから、まず、指数関数の近似曲線を作成し、この曲線上の 1 年間隔のデータを  $y$  の要素とした（図 4-5）。

図 4-4 の中の実線は、イタレーション手法により推定した海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度であり、◆印が Tikhonov の正則化手法により推定した結果である。1954 年から 3 年間は、異常な値が推定されている。それ以外の年はある程度適切に推定されている。イタレーションによる推定の方が、なめらかな曲線を得ることができるが、Tikhonov の正則化手法では応答関数を行列の形で表現することにより、海水中の濃度分布をシステムティックに推定することが可能になる。

Tikhonov の正則化手法では  $y$  については、観測値を使用することとなり、真の値と異なるため、真の値を  $y^r$ （実際には真の値は得られない）とし、誤差を含んだ  $y^r$  の近似値  $y^\delta$  が得られている。与えられた測定誤差を  $\delta$  とすると

$$\|y^r - y^\delta\| \leq \delta \quad (4-12)$$

となる誤差を含んだ  $y^\delta$  を基礎として誤差を含んだ  $x^\delta$  を推定することになる<sup>9)</sup>。この場合、

$$\|x^r - x^\delta\| \leq \delta \cdot (\alpha)^{-1/2} \quad (4-13)$$

となることが知られている<sup>9)</sup>。ここで、 $x^r$  は真の値である。すなわち、 $\delta > 0$  に対して  $\alpha \rightarrow 0$  とすると発散してしまい、もとの問題の不安定性を反映することとなる。このため、非常に小さな  $\alpha$  を小さな値から次第に大きくすると、解にみられる小さな周期の大きな変動が小さくなっていく<sup>10)</sup>。しかし、 $\alpha$  を大きくしすぎると、解は安定するが、変化が極度に抑えられた平坦な解しか得られなくなり、応答に本来含まれている情報までもが平滑化されてしまうことになる<sup>11)</sup>。このため、 $\alpha$  としては、細かな変動が適度に抑えられた最適な値が存在することになるが、この値を定めることが難しいという欠点がある。

本章においては、以上、Tikhonov の正則化手法についても検討したが、 $\alpha$  の選択が難し

い点や底質コアサンプル中の Co-PCB 等の濃度に含まれるノイズの影響やこの推定手法の特性のため、推定された海水中を沈降する物質中に含まれる濃度についてみると、1954～56 年の間の濃度や 1980 年頃の濃度については不自然な値が確認されている。また、先に述べたとおり  $\alpha$  の選択によって推定される濃度分布が変化するという特性がある。このため、推定濃度が一律に定まることはなく、かつ、推定された濃度も現実的には起こりえないパターンも含まれる場合があることから、本研究では Tikhonov の正則化手法による推定は、試行に止めることとした。このため、4.2.3 では海水中を沈降する物質中に含まれる異性体毎の Co-PCB について 45 年間の各年の濃度を成分とする任意の 45 次元変数ベクトル  $\mathbf{X}$  をインパクトマトリックス  $\mathbf{A}$  に乗じることにより得られる底質中の濃度分布を示すベクトル  $\mathbf{Y}$  を求め、これを底質中の異性体毎の Co-PCB 濃度分布（実測値）と比較し、この実測値を良好に再現できるまでイタレーション手法によりベクトル  $\mathbf{X}$  を推定する方法を採用することとした。

#### 4.2.2 計算結果

St-B 地点および St-D 地点のコアサンプル中の各種化学物質の濃度分布をモデル化するにあたり、まず、 $\text{Pb}^{210}$  および  $\text{Cs}^{137}$  の濃度分布が再現できるようキャリブレーションを行った。この  $\text{Pb}^{210}$  および  $\text{Cs}^{137}$  の濃度分布の再現を図るためのキャリブレーションにおいては、海水中を沈降する物質中のこれらの濃度は、両地点とも共通の経年的な濃度分布を与えた。なお、 $\text{Pb}^{210}$  については、両地点とも一定の値（4DPM/g）を経年的に与えている。この結果、両地点とも  $\text{Pb}^{210}$  および  $\text{Cs}^{137}$  について底質中の濃度分布を良好に再現できる結果が得られた。

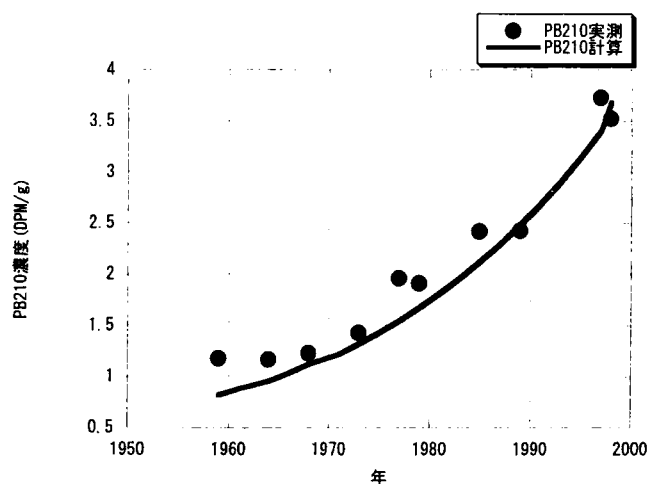


図 4-6 底質中  $\text{Pb}^{210}$  濃度の再現状況 (St-D 地点)



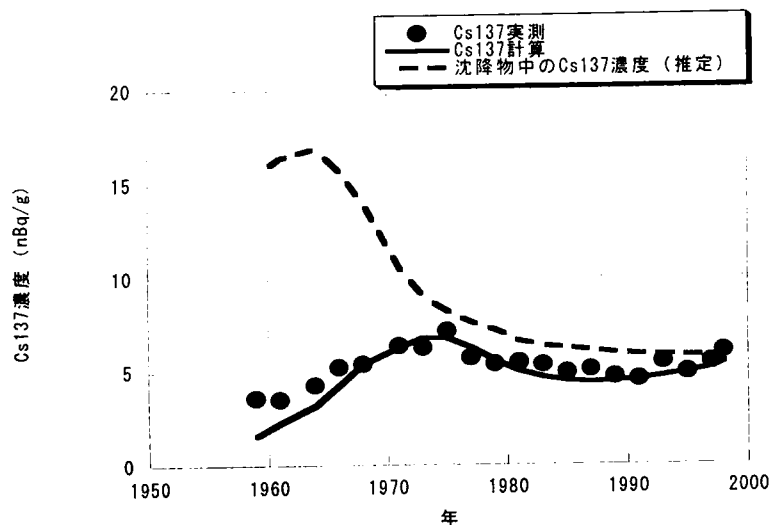


図 4-7 底質中  $\text{Cs}^{137}$  濃度の再現状況 (St-D 地点)

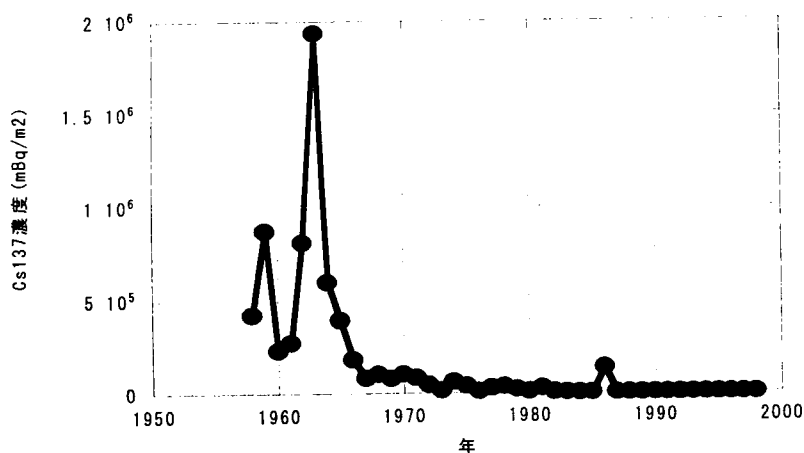


図 4-8 大気降下物中における  $\text{Cs}^{137}$  の活動量<sup>11)</sup>

St-D 地点における  $\text{Pb}^{210}$  および  $\text{Cs}^{137}$  のモデルによる再現結果を図 4-6 と図 4-7 に示す。また、St-B 地点については、図 附録 6 と図 附録 7 に示す。 $\text{Cs}^{137}$  に関しては、海水中を沈降する物質中の濃度のピークが発生する時期は、Igarashi ら<sup>12)</sup>が報告している大気中の  $\text{Cs}^{137}$  のフォールアウトの濃度のピークが発生する時期（1963 年）とほぼ同じ時期になることがいずれの地点においても確認された（図 4-8）。そしてこれは、第 3 章で推定した海水中を沈降する物質中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度のピークが発生する時期とほぼ同様の時期になった。

このキャリブレーションにより設定された  $D_0$  を前提として、底質中のダイオキシン、フラン、およびコプラナー PCB の濃度分布を再現した。ただし、いずれも毒性換算して

いない濃度であることに留意する必要がある。この結果得られた海水中を沈降する物質中のこれらの化学物質の濃度の経年変化を図 4-9 ～図 4-14 に示す。これらの結果を見ると、海水中を沈降する物質中のダイオキシン等の濃度のピークが発生する時期は、St-B および St-D 地点のいずれについても底質中のダイオキシン等の濃度のピークが発生する時期と比較して約 10 年前になっていることが推定された。

Co-PCB の発生源は、PCB を含む製品に由来するものおよび PCB を含む物の燃焼等によるものと考えられる。このため、PCB の国内需要量と海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度 (St-B 地点および St-D 地点における各々の推定値) を同じ図上に示したものが図 4-15 である。

PCB の国内需要量のピークは 1970 年になっており、同年以降、需要量が急激に減少している<sup>13)</sup>。これに対し、海水中を沈降する物質中の Co-PCB の濃度は 1972 年をピークに減少する状況がいずれの地点でも確認されている。これは、1970 年代初めの PCB に対する規制的な措置等により PCB 需要量が激減し、環境中に放出される量も減少したため、

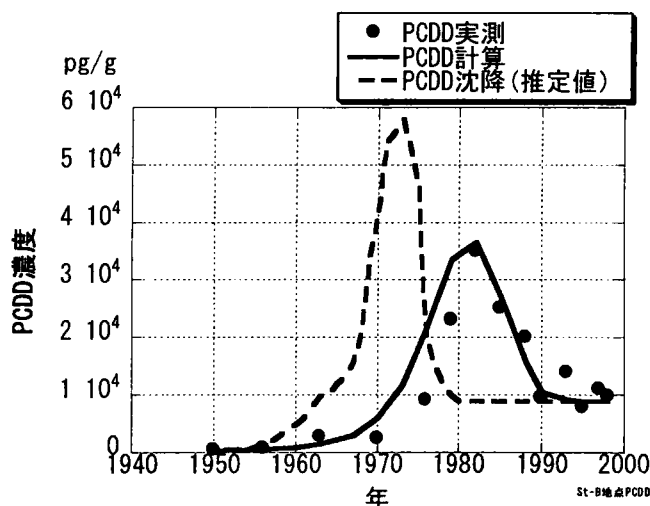


図 4-9 St-B 地点 PCDD 濃度分布

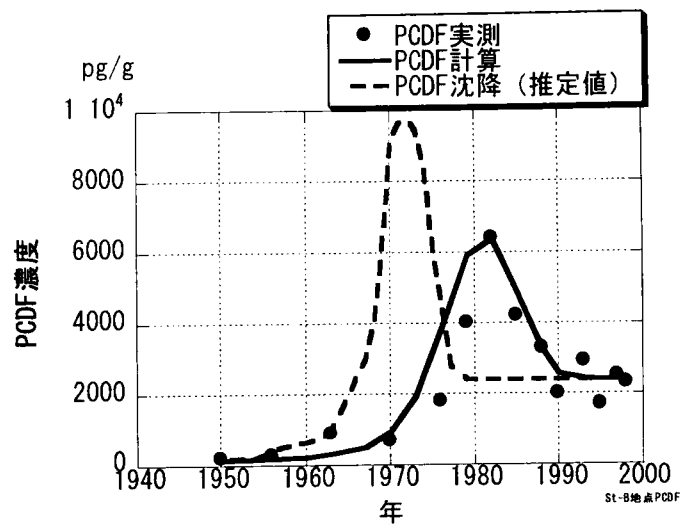


図 4-10 St-B 地点 PCDF 濃度分布

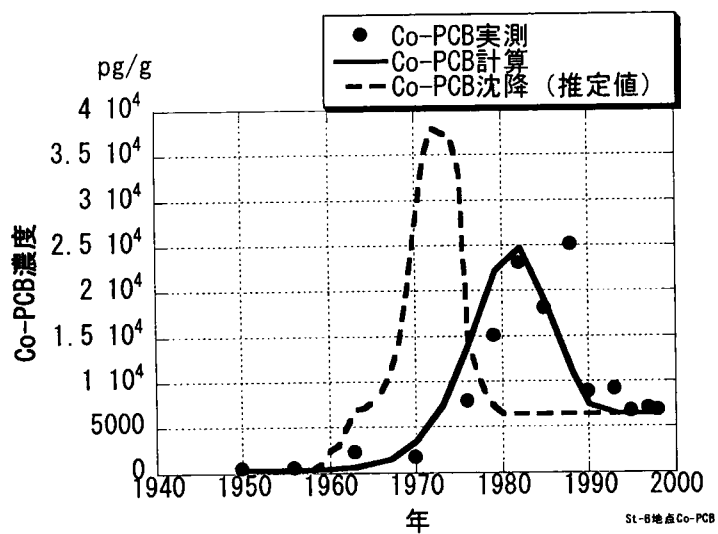


図 4-11 St-B 地点 Co-PCB 濃度分布

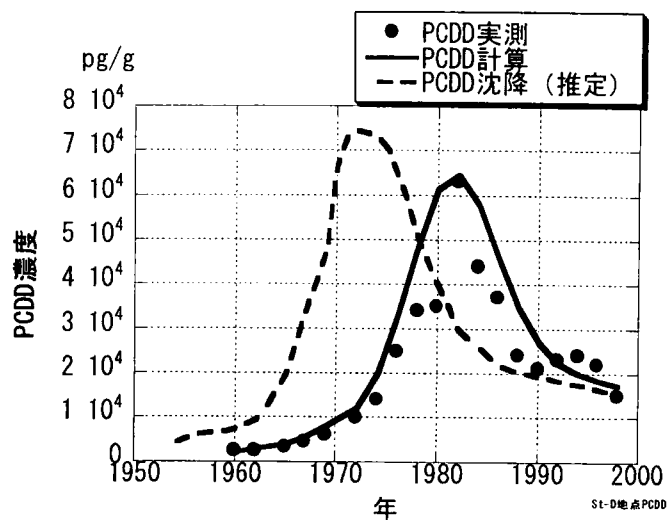


図 4-12 St-D 地点 PCDD 濃度分布

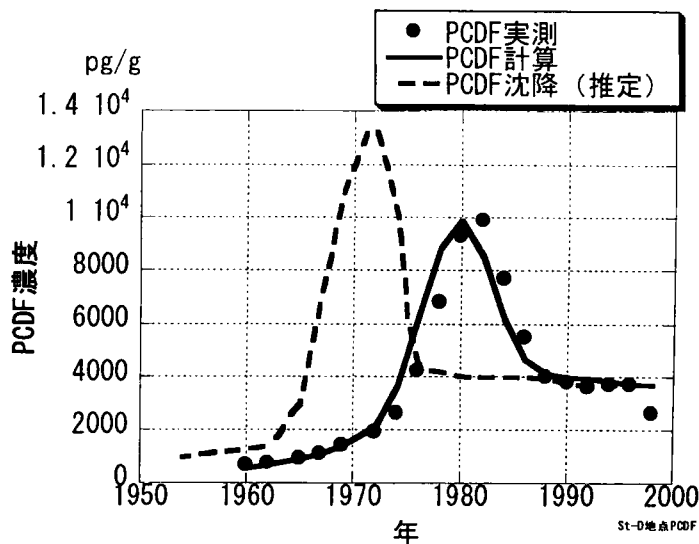


図 4-13 St-D 地点 PCDF 濃度分布

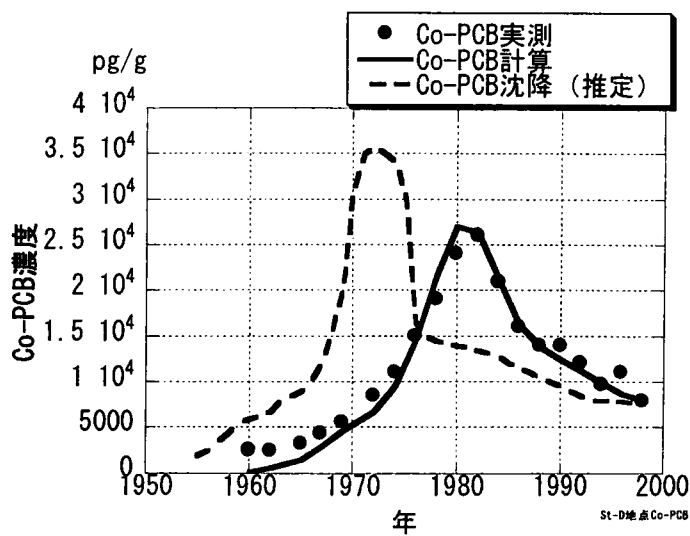


図 4-14 St-D 地点 Co-PCB 濃度分布

海水中を沈降する物質中の濃度も低減したことが示唆される。具体的には、1972年にPCBの生産が中止され、同年に工場排水についての暫定的な指針が策定され、1975年にはPCBの環境基準および排水基準が設定されるなど、この時期を境として東京湾に河川経由や大気経由で流入するPCBの負荷が削減されたものと考えられる。

一方、需要量のピークの時期と比較して海水中を沈降する物質中の濃度のピークが発生する時期は、2年程度遅れているため、1970年以降においてPCBの需要量が減少し、2年程度のタイムラグを経て海水中の濃度も減少に転じたのではないかと考えられる。また、いずれの地点も1970年代中葉以降は、海水中を沈降する物質中の濃度はピークの濃度が形成された時期のものと比較して小さい値となっているが、海水中から底質へ一定の負荷があることが示唆される。陸域または海域から一定の負荷が継続しているのではないかと推定される。

このタイムラグの発生や1970年代中葉以降の一定の負荷が継続している原因は、①過去に製品として製造されたものが一定の時間を経て、環境中に放出された可能性があること、②陸域から海域の底質に流入するまでの間に一定の時間を要する可能性があること、③海域に流入したものが、湾内において移動することや底質から再溶解する可能性があること等が原因で生じているものと考えられる。

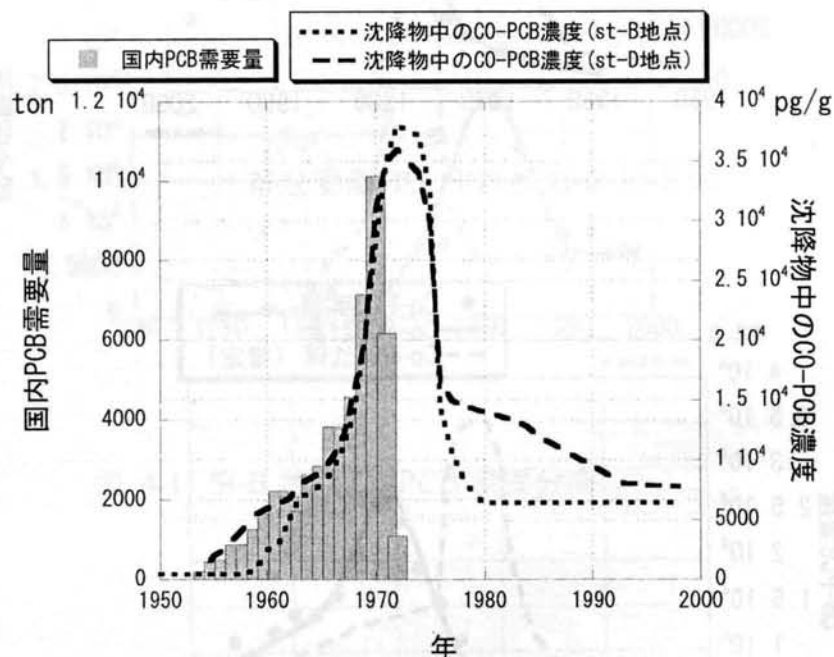


図 4-15 国内 PCB 需要量と海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度（推定値）

一方、ダイオキシン、フランについては、その発生源として燃焼由来、農薬由来 (CNP, PCP 等)、PCB に伴うもの等、様々な原因が報告されている。第 1 章で述べたとおり Masunaga ら<sup>14)</sup>や Hosomi ら<sup>15)</sup>は、東京湾の底質に蓄積したダイオキシン類の発生源を推定している。Masunaga ら<sup>14)</sup>の研究によれば、発生源として農薬を重視しており、PCP については 1960 年代中葉、CNP については 1970 年代初めにそれぞれの農薬中に含まれるダイオキシン類の環境への負荷がピークになっていたことを報告している。また、前述のとおり PCB の需要量は 1970 年にピークがあり、その後、急激に減少していることから、PCB 中に含まれるダイオキシン、フランについても同様の傾向を示すものと考えられる。このため、本研究で推定された海水中を沈降する物質の中に含まれているダイオキシンおよびフランの濃度が 1970 年代初めにピークになり、その後急激に減少している状況は、発生源との関連によってもある程度説明できるものと考ええる。ただし、本研究では発生源の分析を実施していないことから、発生源と底質中の濃度分布の関係を論ずることについては限界がある。

#### 4.2.3 インパクトマトリックスを活用した海水中を沈降する物質中の濃度の推定

次に、インパクトマトリックスを活用して海水中を沈降する物質中に含まれる異性体毎の Co-PCB 濃度を推定するために、まず、1954 ～ 98 年までの各年のユニットインパルス を式(4-1)および式(4-2)に与えた。この結果得られた底質中の各層への寄与率を図 4-16 に示す。

図 4-16 の寄与率は、各年毎のユニットインパルスを与えた際に当該インパルスによって形成される深度毎の寄与率の分布になっている。各グラフは右から左に向けて 1954 ～ 98 年までの各年のユニットインパルスを与えた結果得られるものである。

次に 1954 ～ 98 年の各年のユニットインパルスを式(4-1)および(4-2)に入力した結果得られる底質鉛直方向の濃度分布を基礎としてインパクトマトリックスを作成した。具体的には、たとえば 1954 年に海水中を沈降する物質中の濃度が 1 の大きさであり、他の年は 0 である負荷があった場合に、底質中に形成される濃度分布はベクトル  $(A_{1,45}, A_{2,45}, \dots, A_{20,45})^T$  で示される。1954 ～ 98 年までの各年のユニットインパルス 45 種類を基礎式に入力することにより得られる底質中の濃度分布を示す 45 種類の 20 次元変数ベクトルが得られる。これらを 45 列並べることにより作成される行列をインパクトマトリックスとした (図

4-17)。ここで、各因子  $A_{ij}$  の  $i$  は底質中の層を示す添え字であり、その範囲は 1 ～ 20 となっている。この数字が大きくなるにしたがって表層より深い層となることを示している。また、 $j$  については海水中を沈降する年を示す添え字であり、1954 年が 45 に対応し、1998 年が 1 に対応する。

このインパクトマトリックスを使用して推定される底質中の濃度分布について検証を行った。式(4-1)および(4-2)に任意の海水中を沈降する物質中に含まれる Co-PCB 濃度の経年変化を入力し、数値解析により底質の濃度分布を計算し、この濃度分布が実測値を再現できるようにイタレーションにより求めた海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度を成分とする 45 次元変数ベクトルを  $\mathbf{X}$  とする。ベクトル  $\mathbf{X}$  は、45 年間の各年に沈降した物質中の濃度を要素としている。この  $\mathbf{X}$  をインパクトマトリックスに乗じることにより得られる底質中の濃度分布を示すベクトル  $\mathbf{Y}$  を推定値としてプロットしたものが図 4-18 である。この図の中には底質中の実測値も●印で示されている。

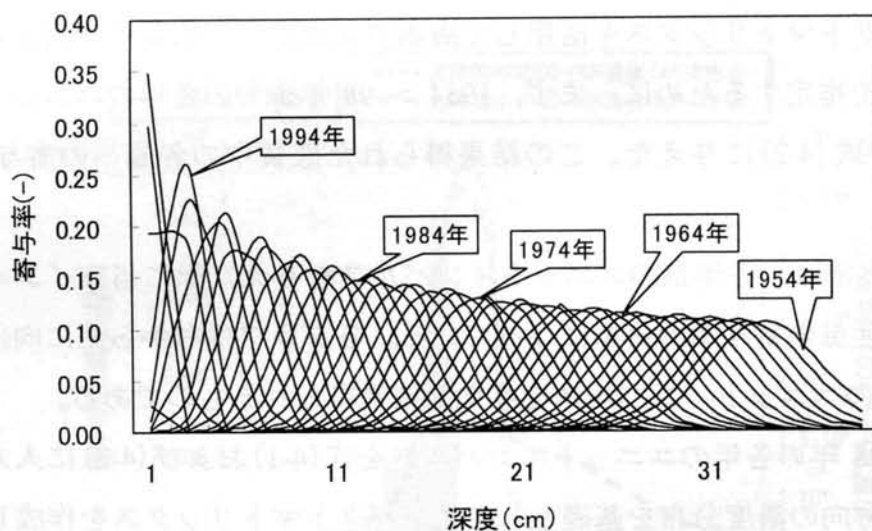


図 4-16 ユニットインパルスによる応答

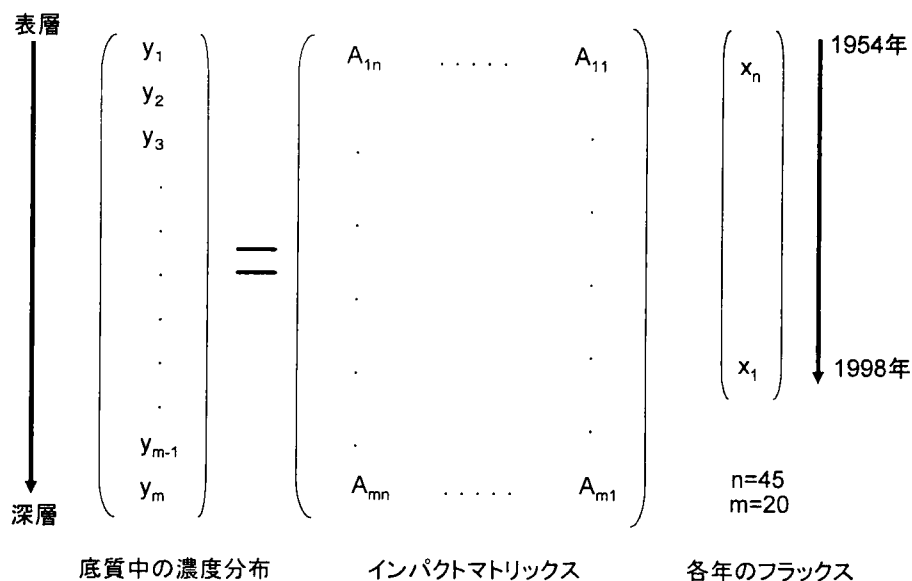


図 4-17 インパクトマトリックスによる底質中濃度分布と底質中を沈降する各年のフラックスの関係のモデル化

この結果、次の図 4-18 に示すとおり実測値に近い値で推定されており、比較的良好に再現されている。また、このインパクトマトリックスを活用した方法では、底質中の濃度は各年に海水中を沈降する物質中に含まれていた Co-PCB 濃度によって形成される底質濃度の総和になっている。このため、底質中の各層について、各年に海水中を沈降した Co-PCB の寄与割合を推定することが可能になる。

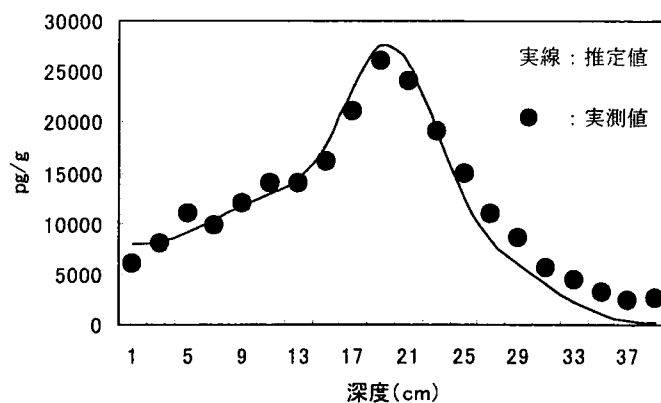


図 4-18 St-D 地点の底質における Co-PCB 濃度分布の再現状況



ちなみに 1970 ～ 75 年の間に海水中を沈降した物質による寄与を示したものが図 4-19 である。図 4-19 の中の全ての年代の寄与は、各層（底質の年代で表示）において 45 年間に沈降した物質による寄与の総和（＝底質中の濃度）を示している。また、同時に沈降物質中に含まれる Co-PCB 濃度がピークとなった時期に相当する 1970 ～ 75 年の間（以下「ピーク時」という。）に沈降した物質による寄与の和も示している。ピーク時の沈降による寄与が最も大きくなっているのは、1980 年代前半であり、その後急激に寄与が小さくなり、1990 年代はほとんどその寄与が認められない結果になっている。このことから海水中を沈降する物質による影響は、約 10 年後の年代の層に顕著に現れ、約 20 年でその影響がほとんど無くなることが理解できる。

次にこの手法を用いて、海水中を沈降する物質中に含まれる異性体毎の Co-PCB 濃度を推定した。この結果、海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度を基礎として計算した異性体毎の底質中の濃度分布は、実測値をおおむね良好に再現することが確認された。

以上の手法により、異性体毎の海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度を年毎に推定したものが図 4-20 である。この図によれば異性体の中で 2,3',4,4',5-PeCB (PCB#118 (#は IUPAC 番号を示す。以下同じ。))、2,3,3',4,4'-PeCB (PCB#105)、3,3',4,4'-TCB (PCB#77) が全体の濃度の約 90%を全年に亘って占めていることが判明した。

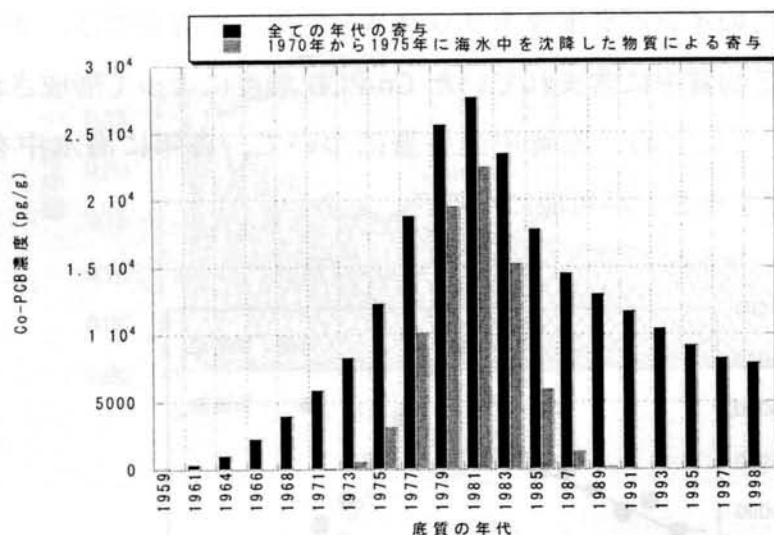


図 4-19 1970 ～ 75 年に沈降した物質による Co-PCB の底質濃度分布への寄与

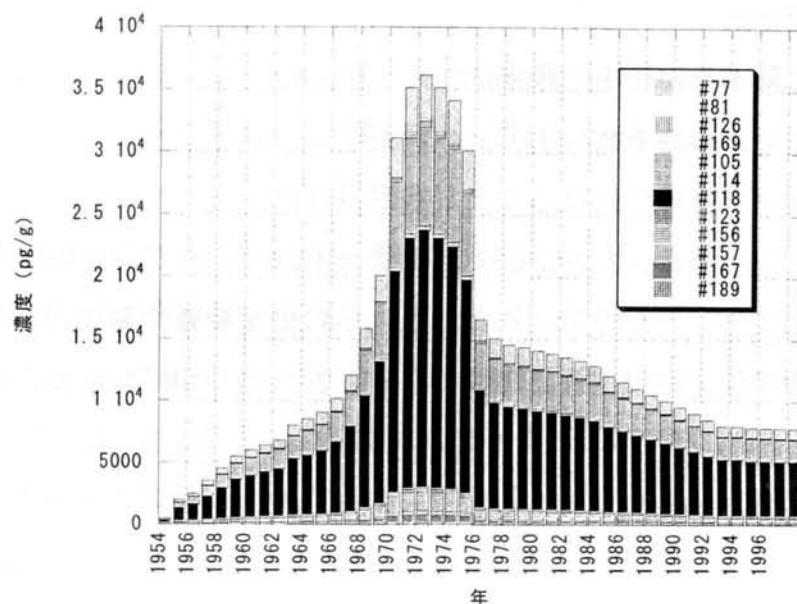


図 4-20 異性体毎の海水中を沈降する物質中の Co-PCB 濃度

### 4.3 まとめ

本章では、底質中の生物的擾乱等により、底質表層で混合が発生しているプロセスを、渦拡散に類似させた拡散現象としてモデル化するとともに、底質の堆積現象を移流プロセスとしたモデルを構築した。この底質鉛直方向の移流・拡散方程式を基礎としたモデルに基づき底質中のダイオキシン、フランおよびコプラナー PCB の濃度分布を再現した。なお、底質中鉛直方向の拡散プロセスについては、深度が大きくなるにつれて拡散係数が指数関数的に減少することを仮定した。また、底質コアサンプル中のコプラナー PCB 濃度を基礎として、同モデルにより海水中を沈降する物質に含まれる濃度を推定するにあたり、インパクトマトリックスを活用して、異性体毎に濃度を推定した。

インパクトマトリックスを活用した推定では、逆問題の手法である Tikhonov の正則化手法により推定することを検討したが、底質コアサンプル中のコプラナー PCB 等の濃度に含まれるノイズの影響のため、推定された一部に不自然な値が含まれたことなどから、この手法は試行に止め、イタレーションによる推定手法を採用した。

同モデルにより  $\text{Cs}^{137}$ 、 $\text{Pb}^{210}$ 、ダイオキシン、フラン、およびコプラナー PCB 濃度につ

いて、St-B および St-D のいずれの地点においても底質コアサンプル中の鉛直方向の実測濃度分布を再現することが可能であった。また、このモデルによる推定を行った結果、次の点が明らかになった。

- 海水中を沈降する物質中の濃度については、 $Cs^{137}$  は 1960 年代初めにピーク濃度が発生することが推定されており、大気降下物中に含まれる  $Cs^{137}$  濃度のピークが発生する時期とほぼ同じになることが推定された。
- ダイオキシン、フラン、およびコプラナー PCB については 1970 年代初めにピーク濃度が発生することが推定された。これらの化学物質の環境中への排出量に関するピークの時期を比較的良好に説明できることが明らかになった。

さらに、インパクトマトリックスを活用した推定では、次の点が明らかになった。

- コプラナー PCB 濃度についてみると、1970 ～ 75 年に海水中を沈降した物質に含まれるものによる寄与は、1980 年代前半の年代の底質層に与える割合が最も大きくなっており、1990 年代の層には、その寄与がほとんど認められない結果となった。
- 海水中を沈降する物質による寄与は約 10 年後の年代の層に顕著に現れ、約 20 年後の年代の層ではその寄与がほとんどなくなることが明らかになった。

## 参 考 文 献

- 1) Berger Wolfgang H. and Heath G.Ross, Vertical mixing in Pelagic Sediments, *Journal of Marine Research* **26**, 134-143, 1968.
- 2) Jones Glenn A. and Ruddiman, William F., Assessing the global Meltwater Spike, *Quaternary Research* **17**, 148-172, 1982.
- 3) Olsen C.R., Simpson H.J., Peng T.H., Bopp R.F. and Trier R.M., Sediment Mixing and Accumulation Rate Effects on Radionuclide Depth Profiles in Hudson Estuary Sediments, *Journal of Geophysical Research* **86**, 11020-11028, 1981.
- 4) 志々目友博, 渡辺正孝, 堆積物コア中のダイオキシン, フラン, Co-PCB 等の濃度分布のモデル化に関する研究, *海岸工学論文集* **51**, 971-975, 2004.
- 5) Peng T.H. and Broecker W.S., Rates of Benthic Mixing in Deep-Sea Sediment as Determined by Radioactive Tracers, *Quaternary Research* **11**, 141-149, 1979.
- 6) 志々目友博, 渡辺正孝, 土井妙子, 堆積物コア中の  $^{137}Cs$  濃度分布のモデル化に関する研

究,海岸工学論文集 **49**,966-970,2002.

- 7) Fuller C.C.,Van Green A.,Baskaran M. and Anima R.,Sediment chronology in San Francisco Bay,California,*Marine Chemistry* **64**,7-27,1999.
- 8) Christensen Erik R. and Bhunia Prasanta K.,Modeling Radiotracers in Sediments: Comparison With Observation in Lakes Huron and Michigan,*Journal of Geophysical Research* **91**,8559-8571,1986.
- 9) Groetsch Charles W.,数理科学における逆問題 (Inverse Problems in the Mathematical Sciences) , 154pp.,サイエンス社,1996.
- 10) 熊原啓作,砂田利一, 数理システム科学,pp.44-45,財団法人放送大学振興会,2002.
- 11) 久保司郎, 逆に考え, 逆に解く,pp.70-72,株式会社オーム社,1997.
- 12) Igarashi Yasuhito,Otsuji-Hatori Makiko and Hirose Katsumi,Recent Deposition of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  Observed in Tsukuba,*J.Environ.Radioact.* **31**,157-169,1996.
- 13) 社団法人 日本化学会編集, 環境汚染物質シリーズ PCB,pp.8-9,1980.
- 14) Masunaga S.,Yao Yuan,Ogura Isamu,Sakurai Takeo and Nakanishi Junko,Source and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo Bay basin,*Chemosphere* **53**,315-324,2003.
- 15) Hosomi Masaaki,Matsuo Tomonori,Dobashi Sirou,Katou Sinji and Abe Hirohide,Survey of dioxins in Tokyo Bay bottom sediment,*Marine Pollution Bulletin* **47**,68-73,2003.

## 第5章 東京湾関連流域内において発生するコプラナーPCBの経年的な排出量の推定

第4章において海水中を沈降する物質中のダイオキシン類濃度の経年変化を推定した。本章では、魚介類への蓄積の観点から重要なコプラナーPCB（以下「Co-PCB」という。）に着目し、海水中を沈降する物質中のCo-PCB濃度の経年変化を説明することを目的として、大気、海水、底質等のコンパートメントから構成されるコンパートメントモデルを活用して、陸上におけるCo-PCB排出量の推定を行った<sup>1)</sup>。

### 5.1 コンパートメントモデル

#### 5.1.1 コンパートメントモデルの概要

まず海域底質中のCo-PCBに関する鉛直方向の濃度分布を基礎として底質中のCo-PCBの挙動を記述できるモデルを活用することにより、海水中を沈降する物質中に含まれるCo-PCB濃度の経年変化を推定した<sup>1)</sup>。

次にこの海水中を沈降する物質中に含まれるCo-PCB濃度を説明することができるように、すべてのCo-PCBが大気中に放出されたと仮定して、この排出量の経年変化をコンパートメントモデルにより推定した。コンパートメントモデルは、大気、淡水、海水、底質、森林土壌、その他の土壌等のコンパートメント間をCo-PCBが移動することを前提とした既存のコンパートメントモデル<sup>2)</sup>を利用した（図5-1）。

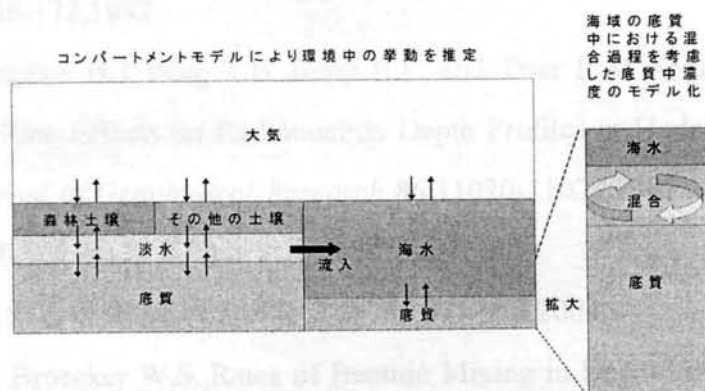


図 5-1 コンパートメントモデルと底質混合過程を考慮したモデルの比較

モデルの選定にあたっては沿岸域の化学物質の挙動を十分に加味した非定常モデルであって、大気、淡水、森林、土壌等のカテゴリ毎に各々一つのコンパートメントから構成されるものを選定した。このタイプのモデルとしては、Wania らの開発した CoZMo-POP モデルがある<sup>2)</sup>。このモデルは特に沿岸域の化学物質の移動に着目したものであり、第2章で述べたとおり、基礎式等は POPCYCLING-BALTIC Model と基本的に同じである。ただし、CoZMo-POP モデルは POPCYCLING-BALTIC Model とは異なり、GIS 情報等の詳細な情報は必要としない簡易なモデルである。本研究では、このモデルにより海域の底質中の Co-PCB の濃度分布を基礎として陸域において排出される Co-PCB の排出量の経年変化を推定した。次に CoZMo-POP モデルについて説明する。

### 5.1.2 CoZMo-POPモデル

CoZMo-POP モデル<sup>2)</sup>は沿岸環境とその流域に着目して POPs（残留性有機汚染物質）の挙動を記述できる非定常のマルチメディア物質収支モデルである（図 5-2）。本章においては、このモデルを活用することにより発生源から排出される Co-PCB が環境中を移動し、海域の底質に至る過程をモデル化した。構成されるコンパートメントとしては大気、森林キャノピー、森林土壌、その他の土壌、淡水、淡水底質、海水、海水底質を想定している。各コンパートメント内では均一の濃度になっていることを前提としている。

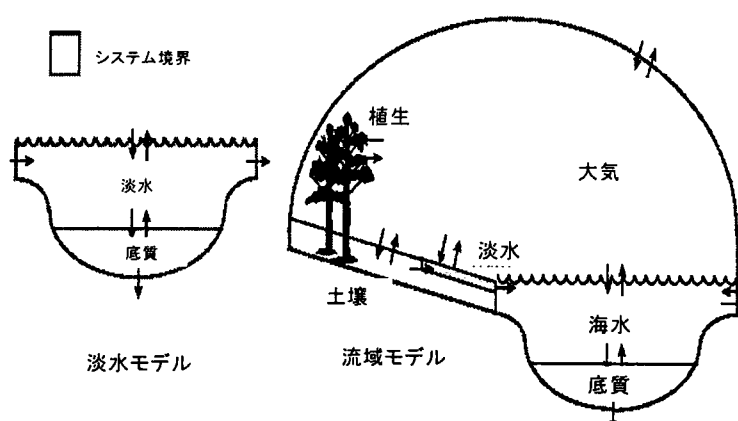


図 5-2 CoZMo-POP モデルの概念図（Wania ら<sup>2)</sup>による）

当該モデルは、非定常モデルであり、第2章の2.3で説明したレベルⅣモデルである。各コンパートメント内のフガシティーの時間変化が計算され、これに各コンパートメントのフガシティー容量が乗じられ、結果としてコンパートメント内の化学物質の濃度が求められるモデルである。

各コンパートメント間の物質の移動等を記述する基礎式は次のとおりである<sup>2)</sup>。

大気コンパートメント

$$dM_A/dt = d(V_A \cdot BZ_A \cdot f_A)/dt = E_A + D_{FA} \cdot f_F + D_{BA} \cdot f_B + D_{EA} \cdot f_E + D_{WA} \cdot f_W + D_{CA} \cdot f_C + D_{Ain} \cdot f_{Ain} - f_A \cdot (D_{RA} + D_{AF} + D_{AB} + D_{AE} + D_{AW} + D_{AC} + D_{Aut}) \quad (5-1)$$

森林キャノピーコンパートメント

$$dM_F/dt = d(V_F \cdot BZ_F \cdot f_F)/dt = E_F + D_{AF} \cdot f_A - f_F \cdot (D_{RF} + D_{FA} + D_{FB}) \quad (5-2)$$

森林土壌コンパートメント

$$dM_B/dt = d(V_B \cdot BZ_B \cdot f_B)/dt = E_B + D_{AB} \cdot f_A + D_{FB} \cdot f_F - f_B \cdot (D_{RB} + D_{BA} + D_{BW}) \quad (5-3)$$

その他の土壌コンパートメント

$$dM_E/dt = d(V_E \cdot BZ_E \cdot f_E)/dt = E_E + D_{AE} \cdot f_A - f_E \cdot (D_{RE} + D_{EA} + D_{EW}) \quad (5-4)$$

淡水コンパートメント

$$dM_W/dt = d(V_W \cdot BZ_W \cdot f_W)/dt = E_W + D_{AW} \cdot f_A + D_{BW} \cdot f_B + D_{EW} \cdot f_E + D_{SW} \cdot f_S - f_W \cdot (D_{RW} + D_{WA} + D_{WC} + D_{WS}) \quad (5-5)$$

淡水底質コンパートメント

$$dM_S/dt = d(V_S \cdot BZ_S \cdot f_S)/dt = D_{WS} \cdot f_W - f_S \cdot (D_{RS} + D_{LS} + D_{SW}) \quad (5-6)$$

海水コンパートメント

$$dM_C/dt = d(V_C \cdot BZ_C \cdot f_C)/dt = E_C + D_{AC} \cdot f_A + D_{WC} \cdot f_W + D_{LC} \cdot f_L + D_{OC} \cdot f_O - f_C \cdot (D_{RC} + D_{CL} + D_{CA} + D_{CO}) \quad (5-7)$$

## 海水底質コンパートメント

$$dM_L/dt = d(V_L \cdot BZ_L \cdot f_L)/dt = D_{CL} \cdot f_C - f_L \cdot (D_{RL} + D_{LL} + D_{LC}) \quad (5-8)$$

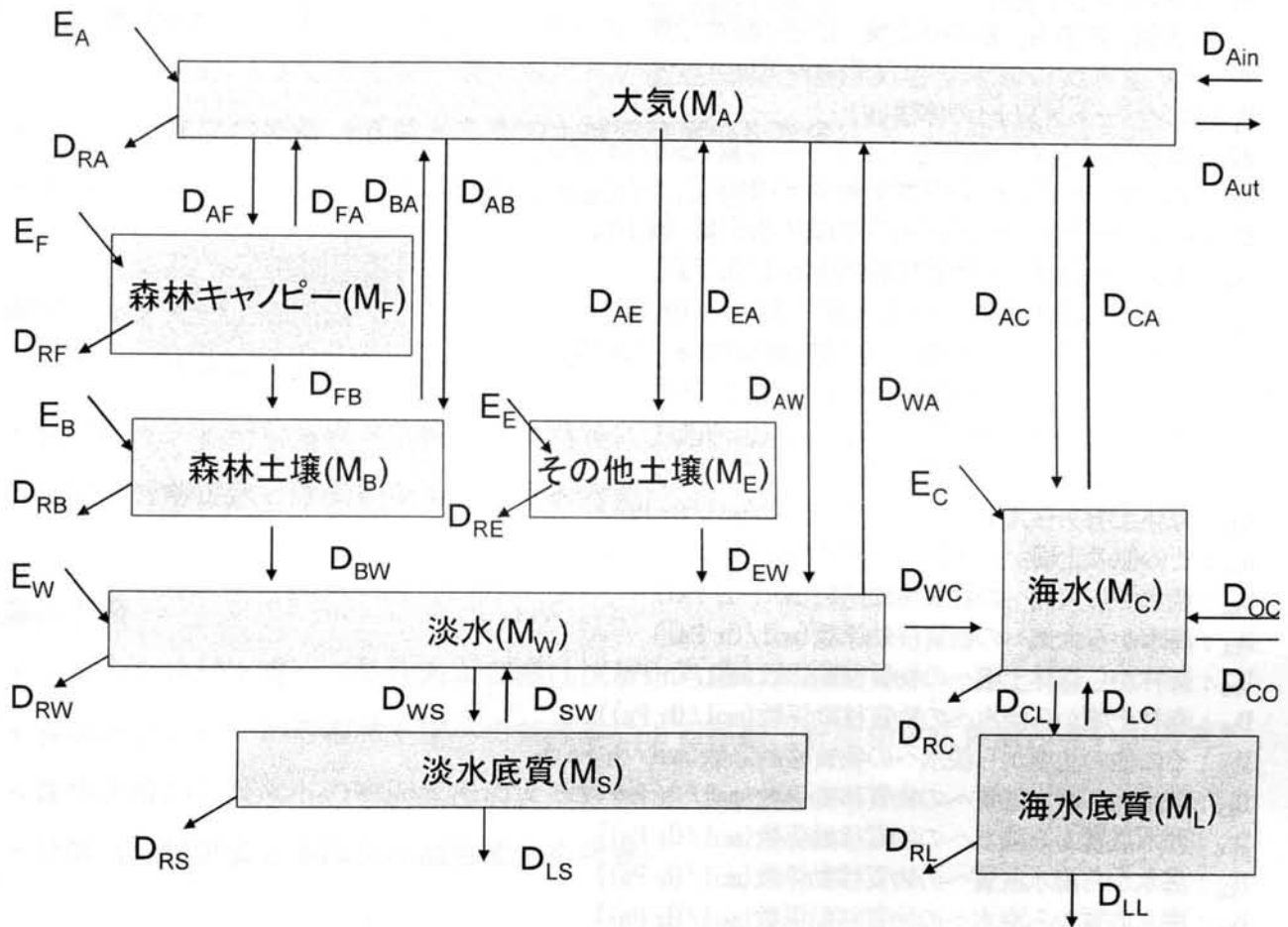


図 5-3 化学物質のコンパートメント間の移動<sup>2)</sup>

上記の式内の添字の A, F, B, E, W, S, C, L は、それぞれ大気、森林、森林土壌、その他の土壌、淡水、淡水底質、海水、海水底質のコンパートメントを示す。また、R については、分解等による消失を意味する。

上記の各式内の  $f_i$  および  $BZ_i$  ( $i$  は、それぞれのコンパートメントを示す添字) は、それぞれ Mackay が提案<sup>3)</sup>したモデルで用いられるフガシティーとフガシティー容量を示している。このフガシティーにフガシティー容量を乗じることにより各コンパートメント内の濃度が計算され、この濃度を各コンパートメントの容量 ( $V_i$ ) に乗じることによりコンパートメント内の化学物質の量 ( $M_i$ ) が算出される。また、物質移動係数である  $D_{ij}$  (コンパートメント  $i$  から  $j$  への移動を示す) にフガシティーを乗じることにより、コンパー



表 5-4 コンパートメントモデルの使用記号<sup>2)</sup>

---

コンパートメント記号

A:大気, F:森林, B:森林土壌, E:その他の土壌, W:淡水, S:淡水底質, C:海水, L:海水底質

$M_i$  : コンパートメント*i*内の化学物質の量(mol)

$V_i$  : コンパートメント*i*の体積( $m^3$ )

$BZ_i$  : コンパートメント*i*のフガシティー容量 ( $mol/(m^3 \cdot Pa)$ )

$f_i$  : コンパートメント*i*のフガシティー (Pa)

$E_i$  : コンパートメント*i*内の化学物質の排出量 (mol/h)

$D_{AF}$  : 大気から森林への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{AB}$  : 大気から森林土壌への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{AE}$  : 大気からその他の土壌への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{AW}$  : 大気から淡水への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{AC}$  : 大気から海水への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{FA}$  : 森林から大気への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{BA}$  : 森林土壌から大気への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{EA}$  : その他の土壌から大気への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{WA}$  : 淡水から大気への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{CA}$  : 海水から大気への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{FB}$  : 森林から森林土壌への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{BW}$  : 森林土壌から淡水への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{EW}$  : その他の土壌から淡水への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{WS}$  : 淡水から淡水底質への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{SW}$  : 淡水底質から淡水への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{CL}$  : 海水から海水底質への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{LC}$  : 海水底質から海水への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{LS}$  : 淡水底質における埋設による物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{LL}$  : 海水底質における埋設による物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{CO}$  : 海水から外海への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{OC}$  : 外海から海水への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{Ain}$  : 外部の大気からモデル対象の大気中への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{Aut}$  : モデル対象の大気中から外部の大気への物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

$D_{Ri}$  : コンパートメント*i*における分解等による消失に関する物質移動係数( $mol/(h \cdot Pa)$ )

---

トメント間の物質移動量が算出される。また、 $E_i$ は当該コンパートメント内における発生量である。詳細は表 5-4 に示す。

さらに、各コンパートメント内で考慮されている化学物質の移動（移流，拡散，消滅）に関するプロセスの概要は以下の通りである。

#### 大気：

- ・コンパートメントの内外の大気間の移流
- ・大気と水の間の拡散（風速，大気と水の二重境膜を考慮）
- ・大気から森林（または土壌，淡水等）への乾性および湿性沈着を考慮した移動等
- ・大気と土壌間の拡散（夏期と冬季の大気安定度等を考慮）
- ・大気中の OH ラジカルによる分解（季節的な温度変化を考慮）

#### 森林キャノピー：

- ・大気から森林への乾性および湿性沈着を考慮した移動等
- ・森林キャノピーから森林土壌への落葉等による移動（針葉樹と広葉樹の違いを考慮）
- ・分解（分解定数と季節的な温度変化を考慮）

#### 森林土壌：

- ・大気から森林土壌への乾性および湿性沈着を考慮した移動等
- ・森林キャノピーから森林土壌への落葉等による移動（針葉樹と広葉樹の違いを考慮）
- ・森林土壌から淡水への表面流出による移動
- ・分解（分解定数と季節的な温度変化を考慮）

#### その他の土壌：

- ・大気から土壌への乾性および湿性沈着を考慮した移動等
- ・土壌から淡水への表面流出による移動
- ・分解（分解定数と季節的な温度変化を考慮）

#### 淡水：

- ・大気から淡水への乾性および湿性沈着を考慮した移動等
- ・森林土壌，土壌から淡水への表面流出による移動
- ・海水への移流
- ・淡水と淡水底質間の物質の移動・拡散（分子拡散および生物的擾乱による拡散，物理的な沈降および底質からの飛散）
- ・分解（分解定数と季節的な水温変化を考慮）

#### 淡水底質：

- ・ 淡水と淡水底質間の物質の移動・拡散（分子拡散および生物的擾乱による拡散，物理的な沈降および底質からの飛散）
- ・ 底質中への堆積による移動
- ・ 分解（分解定数と季節的な水温変化を考慮）

#### 海水：

- ・ 大気から海水への乾性および湿性沈着を考慮した移動等
- ・ 淡水からの流入
- ・ 外海との間の流出入
- ・ 海水と海水底質間の物質の移動・拡散（分子拡散および生物的擾乱による拡散，物理的な沈降および底質からの飛散）
- ・ 分解（分解定数と季節的な水温変化を考慮）

#### 海水底質：

- ・ 海水と海水底質間の物質の移動・拡散（分子拡散および生物的擾乱による拡散，物理的な沈降および底質からの飛散）
- ・ 底質中への堆積による移動
- ・ 分解（分解定数と季節的な水温変化を考慮）

### 5.1.3 コンパートメントモデルのパラメーター等

本モデルで使用されるパラメーター等については，原則として Wania ら<sup>2)</sup>のデフォルト値を使用しているが，東京湾の流域に適用したことから，面積等の諸元は別途設定した。主要なパラメーター等を表 5-5 に示す。詳細は附録 8 を参照されたい。また，予測の対象とした Co-PCB の異性体（PCB#118，PCB#105，PCB#77（#は IUPAC 番号を示す。以下同じとするが，PCB は略して表記する。)) の物理化学的な特性については，基本的には CoZMo-POP モデルの中で Wania ら<sup>2)</sup>が設定したデフォルト値を使用した。ただし，#77 については，デフォルト値が設定されていないことから，分子量が類似の#52 のデフォルト値を用いて予測を行った。また，底質中における Co-PCB の半減期については第 2 章で

表 5-5 パラメーター一覧

パラメーター	単位	値	備考
<b>面積</b>			
東京湾流域	km <sup>2</sup>	7550	*1
東京湾（内湾）	km <sup>2</sup>	960	*1
流域面積に占める森林面積の割合	—	0.23	*1
流域面積に占め淡水面積の割合	—	0.05	デフォルト値
<b>深さ</b>			
平均大気の高さ	km	2	デフォルト値
海域の平均的な水深	m	15.6	*1
淡水域の平均的な水深	m	2	デフォルト値
平均土壌厚さ（森林）	m	0.1	デフォルト値
平均土壌厚さ（その他）	m	0.2	デフォルト値
底質表層厚さ（淡水）	m	0.05	デフォルト値
底質表層厚さ（海域）	m	0.05	デフォルト値
<b>速度等</b>			
降水量（流域）	cm/年	155	*2
淡水域からの水の蒸発率	—	0.2	デフォルト値
海水からの水の蒸発率	—	1	デフォルト値
土壌からの水の蒸発率（森林）	—	0.25	デフォルト値
土壌からの水の蒸発率（その他）	—	0	*3
大気中の粒子状物質の除去率	—	68000	デフォルト値
土壌の表面流出水中の浮遊物の体積比（森林）	—	0.0001	デフォルト値
土壌の表面流出水中の浮遊物の体積比（その他）	—	0.0005	デフォルト値
土壌固形中の有機炭素の体積比	—	0.02	デフォルト値
有機炭素の基礎生産量（淡水）	gC/(m <sup>2</sup> ・年)	153	デフォルト値
有機炭素の基礎生産量（海水）	gC/(m <sup>2</sup> ・年)	1860	*4
大気中の滞留時間	時間	48	デフォルト値

\*1 環境省データ

\*2 国土交通省データ

\*3 都市域等を想定し、100%流出することを想定

\*4 小倉紀雄編(1993)東京湾-100年の環境変遷-, p.67, 恒星社厚生閣.

も述べたとおり、既存の研究成果<sup>4),5)</sup>が一部あるが、その推定値には幅があることから、基本的に底質中では分解しないことを仮定した。なお、本モデルは、年間を通じた気温変化、海水温変化、森林キャノピーの体積変化、底質における生物的擾乱等を考慮できるものとなっている。

計算にあたっては、まず CoZMo-POP モデルにより計算された淡水から海水への流入水量や底質に沈降する有機炭素の量が実測値等と整合がとれていることを確認した。淡水から海水への流入量については、流域における降水量データを基礎として、本モデルにより計算された沿岸域に流入する水量（図 5-4 中の  $wG_{wc}$ ）が河川流入量の実測値と整合がとれていることを確認した。この結果、本モデルにより計算された東京湾への淡水の流入量

は  $8.4\text{km}^3/\text{年}$  であった。これに対し実測値は、 $9.5\text{km}^3/\text{年}$ <sup>6)</sup>であり、実測値の方が約 1 割程度大きな値になっている。この誤差の原因としては、東京湾関連流域は、流域外の利根川から当該流域に導水されていることが原因と考える。このため、流域面積に当該地域の降水量を乗じて導水量を考慮しないかぎり厳密には東京湾への流入量を計算することができない。しかしながら、本モデルでは、流域外からの導水量を見込むことができないことから、このような誤差を許容せざるを得ないものである。

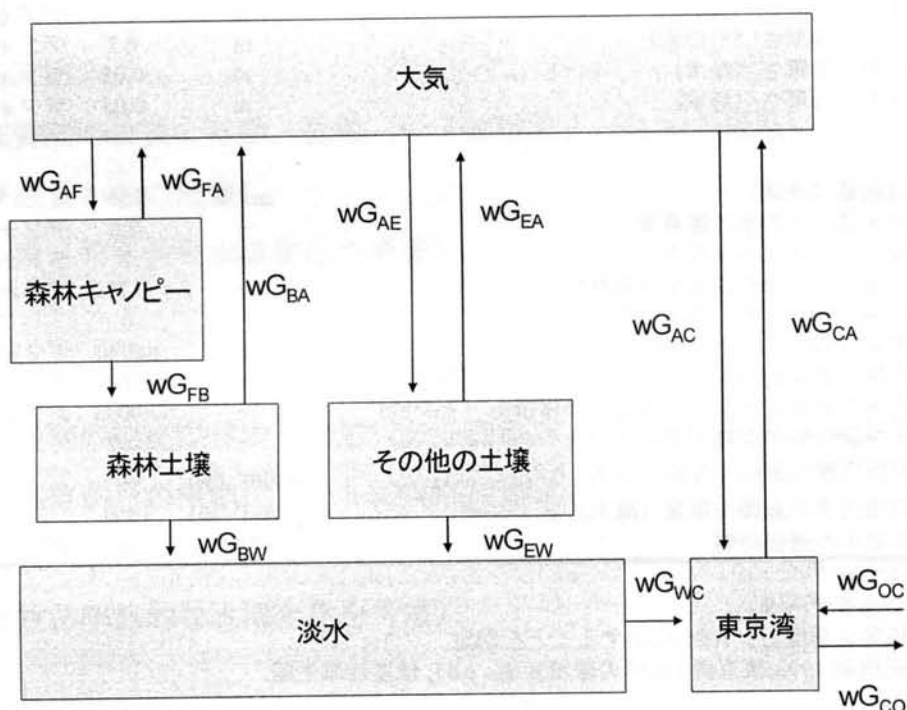


図 5-4 コンパートメント間の移動水量<sup>2)</sup>

また、海水中から底質への有機炭素の移動量については CoZMo-POP モデルにより計算された有機炭素の底質への沈降量とコアサンプルの実測値から求められる有機炭素の海水中の沈降量を比較することによりモデルの妥当性を検証した。本モデルによって推定された底質に沈降する有機炭素量は、 $78.7\text{kton}/\text{年}$  であった。一方、底質表層近くの底質中の TOC 濃度の実測値は  $25.8\text{mg}/\text{g}$  である<sup>7)</sup>。底質の重量堆積速度および東京湾の面積から求めた底質中に沈降する有機炭素量は  $63.9\text{kton}/\text{年}$  となる。本モデルにより推定された底質に沈降する有機炭素の量は実測値と比較するとやや大きな値であるがおおむね妥当な値であり、この条件で計算を実施した。

## 5.2 計算結果

### 5.2.1 コプラナーPCB排出量推定

次に、コンパートメントモデルを活用し、Co-PCB の異性体である#118, #105, #77 の 3 物質について経年的な大気環境中への放出量を推定した。1950 年代～ 90 年代に至るまでの経年的な排出ルートについては特定できないことから、ここではすべて大気中へ一様に排出されるものと仮定した。

以上の仮定をおいて#118 について排出量を推定したものが図 5-5 である。この大気中への経年的な排出量をコンパートメントモデルに入力して計算した結果、海水中を沈降し底質表層に至った際の#118 の濃度の経年変化は、図 5-6 に示す実線として計算された。これを図 4-20 に示した海水中を沈降する物質中に含まれる#118 の濃度の経年変化（図 5-6 の中では・印で表示）と比較すると良好な一致が見られた。このため、図 5-5 に示す#118 の大気環境中への排出量を推定排出量とした。

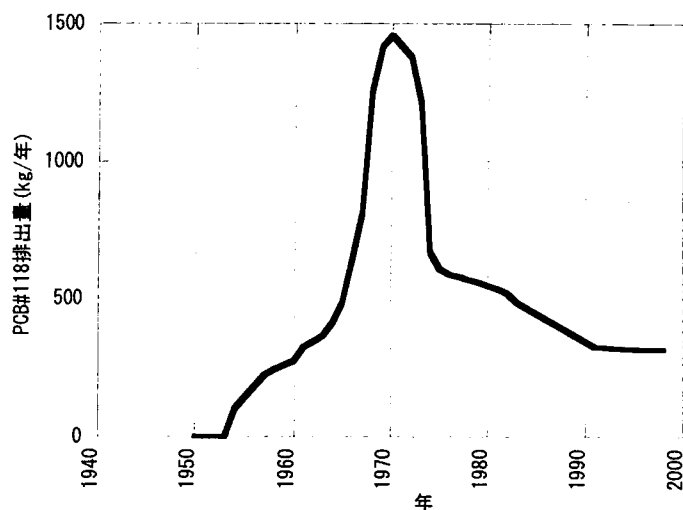


図 5-5 PCB#118 の東京湾流域大気環境への排出量（推計）

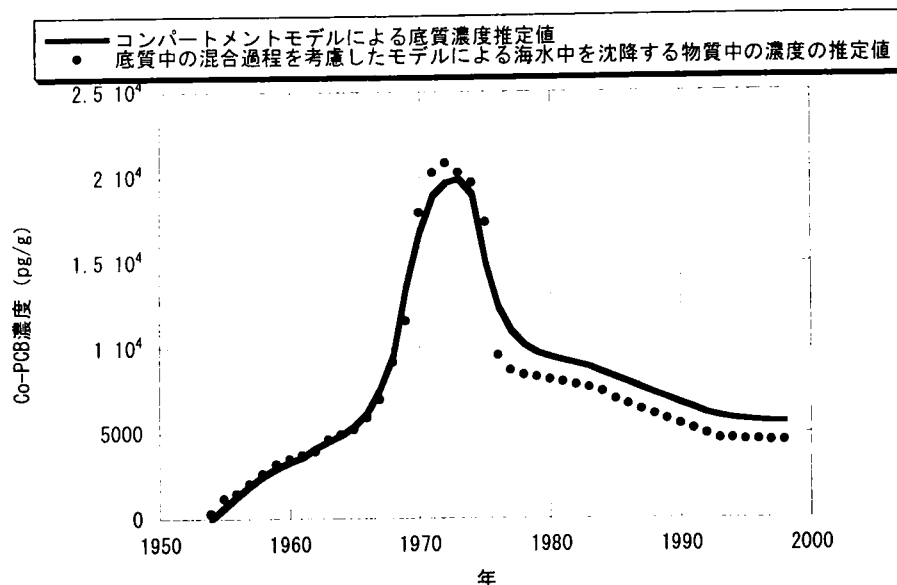


図 5-6 コンパートメントモデルと底質モデルによる  
底質表層の PCB#118 濃度の比較

#118 と同様の手法により #105 と #77 に関する大気環境への排出量を推定し（附録 9 参照），3つの異性体についての大気環境中への排出量の経年変化を示したものが図 5-7 である。さらに，この排出量と日本全国の PCB 需要量のパターンを比較したものが図 5-8 である。

図 5-8 が示すように 1970 年までは，全国 PCB 需要量<sup>8)</sup>と 3つの Co-PCB 異性体の環境中への推定排出量の間には明確な相関が見られる。また，ピーク年がいずれも 1970 年になっており，タイミングも良好に説明できる。一方，需要量は 1970 年以降急激に減少しており，大気環境中への排出量も減少しているが大気への排出は 90 年代まで継続しているものと解釈できる。

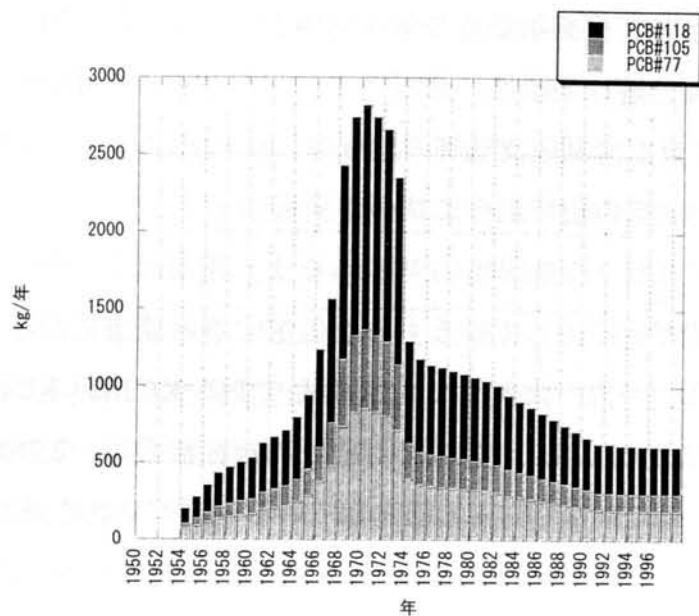


図 5-7 3PCB 異性体に関する大気環境中へ推定排出量

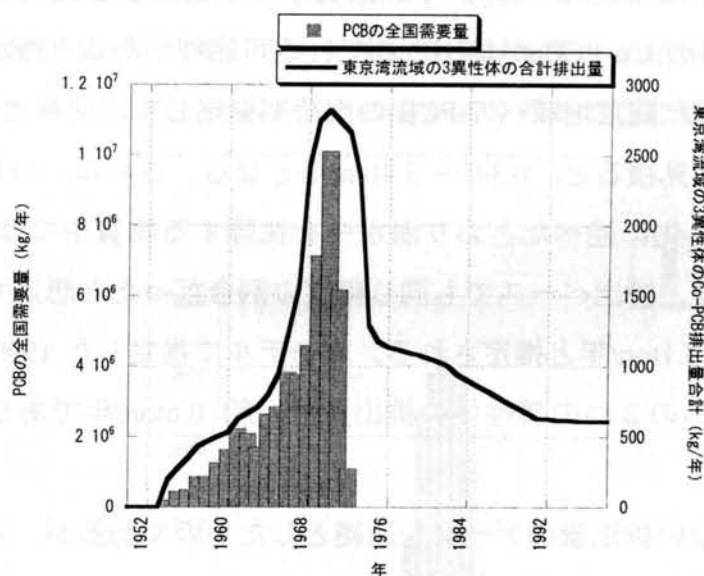


図 5-8 PCB 異性体の大気環境中への排出量と全国 PCB 需要量<sup>8)</sup>

図 5-7 が示すとおり、全体の Co-PCB の排出量の約 90%を占めると考えられる 3 つの異性体濃度の合計で見ると、ピーク時の 1970 年頃には、2.5ton/年を超える Co-PCB が環境中に排出されていたことが推定された。さらに、1970 年以降もピーク時に比べると少ない量ではあるが一定の量が環境中に放出されており、90 年代においても約 0.6ton/年の



排出量がある。

環境省に設置された PCB 廃棄物処理事業評価検討会<sup>7)</sup>は、過去 20 年間（1972 ～ 92 年）において、PCB の保管を続けた結果、全国で 14 ～ 140ton/年の PCB が紛失していると推定している。ただし、東京湾関連流域等の地域毎の紛失量については推定されていない。このため、便宜的に地域毎の出荷割合に基づき関東地域における紛失量を推定した。1962 ～ 66 年に出荷された PCB の地域別の比率をみると、関東は 24.2%となっている<sup>8)</sup>。この割合に応じて関東地域でも紛失しているものと仮定すると関東における紛失量は 3.39 ～ 33.9ton/年と推定される。一方、代表的な PCB 製品である KC300, KC400, KC500, KC600 の等量混合製品中の#118, #105, #77 のそれぞれの存在割合は、2.26%, 0.907%, 0.197%である<sup>8)</sup>。これらの割合に応じて関東で紛失していると想定される量の中に含まれる 3 異性体の合計量を推定すると 0.114 ～ 1.14ton/年となる。一方、図 5-7 の 1972 ～ 92 年までの間の年平均排出量を求めると 1.08ton/年となり、関東で紛失していると想定される 3 異性体の合計量の上限値に近い値になっている。

また、平井ら<sup>10)</sup>が、日本全国の Co-PCB の環境中への排出量を類似のコンパートメントモデルで予測した結果によれば、1998 年の環境中の濃度分布を説明するためには、日本全国で 1.4 ～ 14ton/年の Co-PCB が排出されている可能性がある<sup>10)</sup>と推定している。この推定排出量に、先に述べた関東地域への PCB の出荷率を乗じて、関東地域における Co-PCB の排出量をおおまかに見積ると、0.34 ～ 3.4ton/年となる。さらに、#118, #105, #77 の 3 つの異性体の割合が、先に述べたとおり海水中を沈降する物質中では全体の約 90%を占めていることを踏まえ、排出ベースでも同じ程度の割合だったと想定すると、3 つの異性体の排出量は 0.31 ～ 3.1ton/年と推定される。本モデルで推定した 1990 年代における東京湾関連流域の環境中への 3 つの異性体の排出量は、約 0.6ton/年であり、この範囲の中に含まれている。

以上の検証は数少ない排出量のデータを基礎としたものであるが、本モデルで推定した Co-PCB の 3 異性体の排出量はおおむね妥当であると考えられる。

## 5.2.2 淡水経路でコプラナー PCB が排出される場合の推定結果

以上説明したとおり、Co-PCB の環境中への排出については、すべて大気中に放出されることを想定して計算を行った。本来、大気、淡水、海水等の様々な媒体に Co-PCB は排

出されているものと考えられ、単一の大気への排出のみ考慮することは現実的ではないが、媒体毎の排出先について過去に遡って推定することは不可能である。このため、淡水にすべて排出することを仮定した場合と比較して排出先の媒体の違いによる Co-PCB の環境中への排出量に関する推定誤差を明確にすることとした。Co-PCB がすべて流域内の淡水中に排出されたことを前提として計算した結果が図 5-9 である。すべて大気中へ排出されることを仮定して計算した図 5-7 と比較すると、排出量のピークが発生する時期は 1970 年となり同じタイミングになっている。しかしながら、ピーク時の排出量は約 2.2ton/年程度であり、大気中へ排出した場合と比較すると 78%に相当する排出量になっている。

特に、1970 年代中葉以降の排出量は、淡水中に排出することを仮定した場合の方がより小さな排出量として推定された。1990 年以降でみると約 0.24ton/年程度の排出量で推移しており、大気中へ排出することを仮定して計算した場合の約 40%の値になる。

また、1972 ～ 92 年までの間の平均排出量を求めると、0.54ton/年であり、すべて大気中に排出されることを仮定して計算した場合の約半分の排出量になる。

このように全量を淡水中に排出することを前提とする場合、1970 年代中葉以降の排出量は特に小さな値になり、排出される媒体によって推定される量が異なる結果となっている。現実的には、大気中と淡水中、さらに海水中や土壌中への排出の組み合わせになっていると考えられるため、推定排出量は一定の幅があり得ることに留意する必要がある。

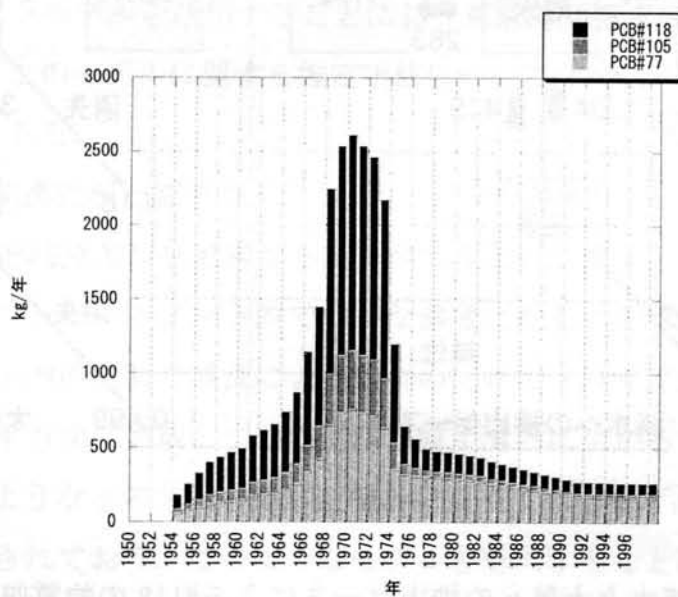


図 5-9 Co-PCB 3 異性体 (#118,#105,#77) に関する淡水中へ推定排出量

また排出量のみではなく、排出される媒体が異なることにより、推定される各コンパートメント間の Co-PCB の移動状況が異なる点に留意する必要がある。たとえば、#118 について大気への排出と淡水への排出を比較すると、底質の濃度のピークが発生している 1972 年の #118 の収支は、図 5-10 のように異なる。結果的には、排出先の媒体から東京湾に流入する量が大きく見積もられる結果となっている。この図の中で淡水から東京湾に流入する量についてみると、淡水へ排出する場合は 272kg/年であり、大気へ排出する場合は 49.1kg/年である。実際は、淡水中、大気中、海水中、土壌中への様々な媒体へ排出されていると考えられるが、仮に淡水中と大気中への排出の組み合わせであったと仮定すると、この範囲内の程度の流入量になっていることが予想される。このため、排出先の媒体によって各コンパートメント間の物質移動量は異なるため、推定された排出量等の取扱については、この点に留意する必要がある。

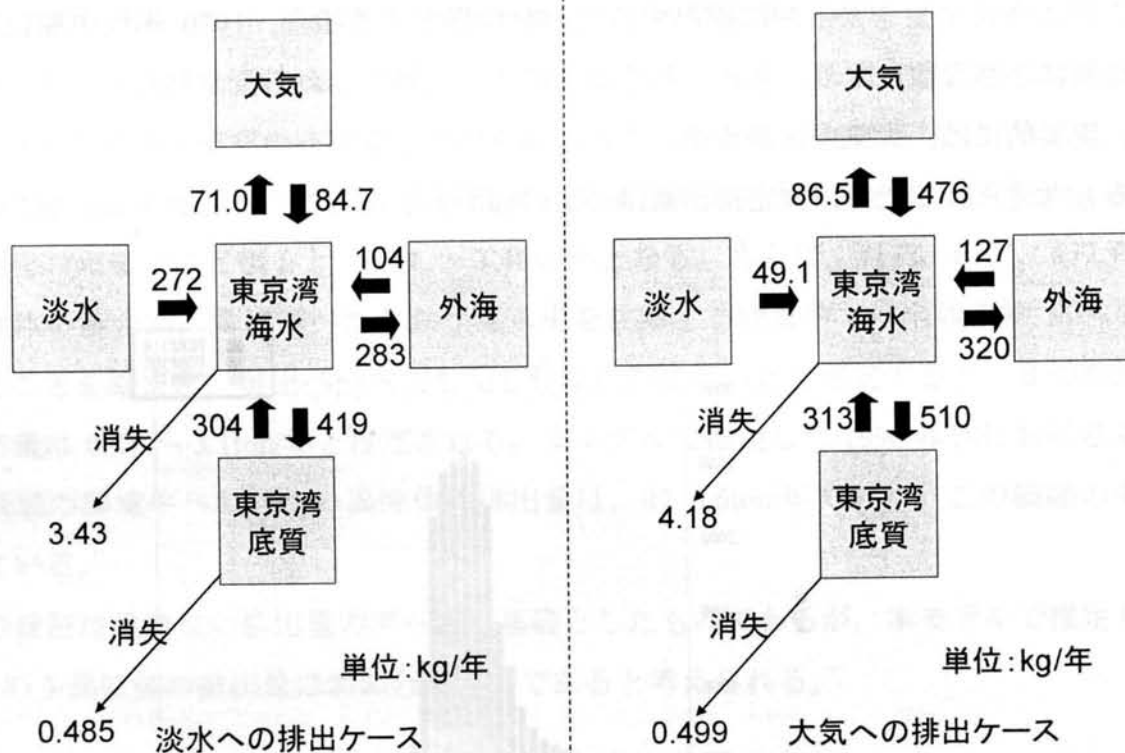


図 5-10 淡水と大気への排出ケースによる#118 の物質収支 (1972 年単年収支)

### 5.2.3 測定地点の違いによる推定結果の誤差

以上の東京湾関連流域における Co-PCB の排出量に関する議論は、St-D 地点の底質コアサンプルのデータを基礎として検討してきた。図 4-15 に示したとおり St-B 地点の海域中を沈降する物質中に含まれる Co-PCB 濃度の経年変化は St-D 地点のものと異なる。ピーク濃度の発生した 1972 年までの濃度は両地点でほぼ同じ濃度となっているが、1970 年代の中葉以降は St-D 地点の濃度がわずかに高い濃度となっている。ただし、1990 年以降は両地点で同程度の濃度となっている。

このため、本研究では計算していないが、St-B 地点のデータを基礎として計算を実施する場合、1970 年代中葉以降から 1990 年にかけて Co-PCB の排出量がより少ない量として推定される可能性がある。底質コアサンプルの採取箇所によって若干の推定排出量のずれが発生することが想定される。しかしながら、両地点とも 1950 年代初めから 1972 年のピーク濃度が発生するまでの間は、ほぼ同等な Co-PCB 濃度のトレンドとなっていることや 1990 年代については、両地点でほぼ同じであることから、この間の Co-PCB の推定排出量については、両地点によって大きな差異は発生しないものと考えられる。

### 5.3 コンパートメントモデルの適用に関する課題等

以上、コンパートメントモデルを活用することにより東京湾関連流域における Co-PCB の排出量を推定したが、このモデルに関する推定手法について今後改善すべき点について整理すると次のとおりである。

- (1) 当該モデルは東京湾関連流域と東京湾を媒体毎に単一のコンパートメントで構成しているため、発生源の地域分布等を考慮することができない。また、発生源から排出されたのち、排出先のコンパートメント内で均一な濃度になることを前提としており、当該コンパートメント内の拡散や移流による移動のプロセスはモデル化できない。また、湾内において水平方向に拡散しつつ、化学物質が湾内に広がるプロセス等をモデル化できない。このような水平方向の拡散を簡易に表現できるモデルとして橋本ら<sup>11)</sup>のモデルなども提案されており、このようなモデルを導入することにより精度を向上できる可能性がある。
- (2) 東京湾関連流域外の水が利根川からの取水により東京湾関連流域に流入しているが、

使用したコンパートメントモデルの特性上、この水量を表現できない。このため、東京湾に流入する水量が実測の水量と比較して 1 割程度不足している。このような流域外からの流入量を考慮できるモデルとする必要がある。

(3) CoZMo-POP モデルは、カナダで開発されたモデルであり、森林とそれ以外の農地等の土地区分になっているため、市街地が比較的大きな割合を占める東京湾関連流域への適用については、改良が必要な面がある。

(4) Persson<sup>12)</sup>は、海域中において富栄養化等により有機物質が生産されることから、これに PCB が吸着されるメカニズムを取り込むことにより、よりモデルの精度が向上することを指摘している。東京湾の富栄養化の程度は時代とともに変遷してきており、海域における内部生産量が年代によって異なっていたものと予想されるため、内部生産量を経年的に変化させることをモデルに反映することも改善方策の一つになる。特に、無リン洗剤が普及したこと、また、1995 年以降は東京湾に窒素および磷に係る環境基準の類型指定<sup>13)</sup>がなされ各種対策が講じられてきていることなどから、近年栄養塩濃度が着実に下がってきている。富栄養化と化学物質の濃度の関係について記述できるモデル<sup>14)</sup>も提案されており、このようなプロセスを導入することにより有機汚染と化学物質の汚染の関連付けを行う予測も可能になる。

(5) フガシティーによる化学平衡を前提としたモデルについては、PCB 等水-オクタノール分配係数の大きな物質については、平衡状態に至るまでに長時間を要する<sup>15)</sup>。また、水-オクタノール分配係数の大きな物質ほど有機物質に吸着して底質に移動しやすい傾向がある。これらの点については、コンパートメントモデルにより表現することには限界がある。

(6) Persson<sup>12)</sup>の指摘によれば、吸着平衡を考慮する対象として粒子態の有機物質のみならず、溶存態の有機物質、煤状の物質を考慮することにより精度が大幅に向上することを指摘されており、このような要素を取り入れることによりモデルの精度が高まる可能性がある。コロイドなどの溶存態により湾の外に中底層水を通じて湾外に除去されるプロセスなど、詳細な物質収支に関するモデル化が必要<sup>16)</sup>である。

(7) 本章では東京湾の底質の代表地点を湾内の中央部の一点で代表させているが、複数の地点における検証を実施することにより精度を向上させることが課題である。

過去に約 54,000ton の PCB が日本全国で使用<sup>8)</sup>されている。関東における出荷割合<sup>9)</sup>と代表的な PCB 製品に含まれる全 Co-PCB 濃度中に占める #118, #105, #77 の各々の濃度の

割合<sup>8)</sup>を踏まえ、関東における3つの異性体の出荷ベースの量を見積もると439tonとなる。一方、本研究で推定された1954～98年までの総排出量（大気へすべて排出することを仮定したケース）は46.4tonとなる。この推定総排出量は関東における推定出荷量の約1割強程度になると見込まれる。したがって、まだ約9割のCo-PCBが陸上に存在していることが予想される。現実的には、環境中に流出しないように保管されているPCBがあり、残りのCo-PCBがすべて環境中に排出されることはないが、仮に1990年代の排出速度（0.6ton/年）で今後とも排出されることを仮定すると、すべてが環境中に排出されるまでに約650年を要することになる。

Co-PCBに関する議論ではないが、小林ら<sup>17)</sup>は1950～95年までの間に東京湾関連流域で環境中へ放出されたダイオキシンおよびフランのうち、底質まで輸送されたものは1995年の時点で0.63～23%と報告しており、現在でも大部分は陸上に残されており、河川を經由したダイオキシン類の流入は今後とも継続することを指摘している。

本研究で明らかになったCo-PCBについても、今後とも長期間に亘り東京湾関連流域の環境中に排出される可能性がある。ここで排出されていないものには、貯蔵されているもの、環境中に排出されても土壌中などに存在し、今後、環境中に継続して排出される可能性があるものがある点に留意する必要がある。

行政的には、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」に基づき2016年を限度として国内のPCBを処理することが決定しているため、この処理が進んだ場合、毎年紛失するPCBは減少していくものと考えられ、環境に与える影響も小さくなるものと考えられる。

今後、本モデルを活用し、将来に亘る環境中へのCo-PCBの排出シナリオをいくつか想定し、このシナリオにしたがって海域底質のCo-PCB濃度がどのように変遷するか検討を行うこと等が可能になるものと考えられる。

また、仮定の議論になるが、PCBの生産を早い時期に中止した場合に底質環境中の濃度がどの程度に抑制されていたか等についても推定することが可能になる。この点については、序論で述べたとおり予防原則<sup>18)</sup>や予防的措置に関する政策方針を検討するうえでの有意義な事例を提供できるものと考えられる。

## 5.4 まとめ

本章では、底質コアサンプル分析結果に基づき、東京湾関連流域におけるコプラナー PCB の排出量について推定する手法の検討を試みた。

生物的擾乱等を考慮した底質中の化学物質の挙動を説明できるモデルと大気、水、底質等の複数媒体から構成されるコンパートメントモデルにより、東京湾関連流域で排出されたコプラナー PCB の環境中における挙動を明らかにした。推定された東京湾関連流域における主要なコプラナー PCB の排出量の経年変化は、全国の PCB 需要量の経年変化と整合がとれていることが示された。

また、大気にすべて排出するシナリオと淡水にすべて排出するシナリオでは、いずれの場合も 1970 年代初めに排出量のピークがあったことが推定された。ただし、淡水に排出するシナリオは、大気に排出するシナリオと比較して排出量が小さくなることが推定された。

具体的には、各シナリオに基づく推定結果は以下のとおりである。

- 大気にすべて排出されるとするシナリオでは、ピーク時の 1970 年頃には、#118, #105, #77 の 3 つの異性体に関する排出量は 2.5ton/年を超えており、70 年以降もピーク時に比べると少ない量であるが、一定の量が環境中に放出されており、90 年代において約 0.6ton/年の排出量と推定された。
- 淡水にすべて排出されるとするシナリオでは、ピーク時の 1970 年頃には、同じ 3 つの異性体に関する排出量は約 2.2ton/年程度であり、大気にすべて排出した場合と比較すると約 78%に相当する排出量となっているものと推定された。1970 年代中葉以降の排出量は、大気にすべて排出された場合と比較してより小さな排出量で推移しており、90 年代において約 0.24ton/年の排出量で推移しているものと推定された。

過去に約 54,000ton の PCB が日本全国で使用されている。関東における出荷割合と代表的な PCB 製品に含まれる全コプラナー PCB 濃度中に占める#118, #105, #77 の各々の濃度の割合を踏まえ、関東における 3 つの異性体の出荷ベースの量を見積ると 439ton となる。一方、本研究で推定された 1954 ～ 98 年の総排出量（大気中へすべて排出されることを仮定したケース）は 46.4ton となる。この推定総排出量は関東における推定出荷量の約 1 割強程度になると見込まれた。したがって、まだ約 9 割のコプラナー PCB が陸上に存在していることが予想され、今後とも環境中に継続して排出される可能性があるため、PCB 等の適正処理を計画的に進めていくことが重要であることが明らかになった。

## 参 考 文 献

- 1) 志々目友博,底質コアサンプル分析結果に基づいた東京湾流域における Co-PCB の排出量の推計に関する研究,水環境学会誌 **29**,469-476,2006.
- 2) Wania F.,Persson J.,Di Guardo A. and McLachlan M.A.,Fugacity-Based Multi-Compartmental Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Coastal Zone,26pp.,WECC Report,2000.
- 3) Mackay Donald,Multimedia Environmental Models (The Fugacity Approach) Second Edition,pp. 181-183,Lewis Publishers,2001.
- 4) Kjeller Lars-owe and Rappe Christoffer,Time Trends in Levels,Patterns,and Profiles for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins,Dibenzofurans,and Biphenyls in a sediment Core from the Baltic Proper,*Environ.Sci.Technol.* **29**,346-355,1995.
- 5) Sinkkonen Seija and Paasivirta Jaakko,Degradation half-life times of PCDDs,PCDFs and PCBs for environmental fate modeling,*Chemosphere* **40**,943-949,2000.
- 6) 古川恵太,東京湾内における水の循環そのおもしろい特徴, 54-57, 国総研アニュアルレポート 2004, 2004.
- 7) 環境庁,平成10年度ダイオキシン類コアサンプリング調査(年代別ダイオキシン類測定)結果について,117pp.,1999.
- 8) 日本水産学会編,海洋生物のPCB汚染,恒星社厚生閣, p.112,1977.
- 9) PCB 廃棄物処理事業評価検討会,PCB 廃棄物処理事業評価検討会～中間とりまとめ～, pp.3-4, 2003.
- 10) 平井康宏,高月紘,酒井伸一,PCB 処理促進によるリスク削減効果の検討,*環境化学* **13**, 103-115,2003.
- 11) 橋本俊也,柳哲雄,武岡英隆,高田秀,重東京湾の PCB 分布・堆積モデル,*沿岸海洋研究* **36**,77-82,1998.
- 12) Persson N.J.,Models of the Distribution of Persistent Organic Pollutants in the Marine Environment,38pp.,Doctoral Thesis Stockholm University,2003.
- 13) 木村敦彦,志々目友博,小川眞佐子,海域の富栄養化防止対策の推進について,*環境衛生工学研究* **9**,156-161,1995.
- 14) Dachs Jordi,Eisenreich Steven J. and Hoff Raymond M.,Influence of Eutrophication on Air-Water Exchange,Vertical Fluxes, and Phytoplankton Concentrations of Persistent



Organic Pollutants,*Environ.Sci.Technol.* **34**,1095-1102,2000.

- 15) Koelmans A.A.,Gillissen Frits M.W. and Van Der Berg M.,Organic Carbon Normalisation of PCB,PAH and Pesticide Concentrations in Suspended Solids,*Water Res.* **31**,461-470,1997.
- 16) 山下信義, 数種の内分泌攪乱物質の海水中の三次元分布について, *NIRE ニュース* **1**,1999.
- 17) 小林憲弘,益永茂樹,中西準子, 河川水中ダイオキシン類の発生源と挙動の解析, *水環境学会誌* **26**,655-662,2003.
- 18) 環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会, 環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会報告書, pp.3-12, 2004.

## 第6章 底質中コプラナーPCB濃度の経年変化に基づいたダイオキシン類摂取量変化の推定

第5章では、東京湾底質中に含まれるコプラナー PCB（以下「Co-PCB」という。）濃度を基礎として流域内における Co-PCB 発生量の推定を行ったが、本章では、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」（以下「PCB 特措法」という。）に基づき Co-PCB 等の排出量が削減された場合、東京湾関連流域におけるダイオキシン類摂取量がどの程度変化するか推定した。まず、Co-PCB の排出量を削減することによる東京湾底質の Co-PCB 濃度を経年的に推定し、この濃度と BSAF（Biota-Sediment Accumulation Factors）を基礎として魚介類中の Co-PCB 濃度を推定した。Co-PCB の排出先としては、大気中へすべて排出されるケースと淡水中へすべて排出されるケースの2つを設定した。次に、食品経由のダイオキシン類摂取量のうち魚介類の占める割合が大きいこと、さらに魚介類中に含まれるダイオキシン類の中で Co-PCB の占める割合が大きいことから、魚介類中の Co-PCB 濃度変化を基礎としてダイオキシン類摂取量変化を推定した<sup>1)</sup>。

### 6.1 ダイオキシン類に関する耐容一日摂取量(TDI)

#### 6.1.1 TDIの設定状況

わが国では、「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づき、1999年6月にダイオキシン類の耐容一日摂取量（TDI）を 4pg-TEQ/(kg 体重・日)と設定している。この設定にあたって、環境庁中央環境審議会環境保健部会と厚生省生活環境審議会食品衛生調査会は今後のダイオキシン類対策として、次の事項を提言している<sup>2)</sup>。

- (1) わが国の現在のばく露状況は、今回の TDI と比べて十分に低いといえないことから、環境への排出を削減することが必要。
- (2) ダイオキシンは生物にとって有害で無益なものであるから、将来的には、摂取量をできる限り少なくしていくことが望ましい。
- (3) あらゆる関係者が排出削減に向けた取り組みを推進することが重要。

一方、諸外国で設定されている TDI は、北欧諸国 0 ～ 5pg-TEQ/(kg 体重・日)、オランダ 1pg-TEQ/(kg 体重・日)、ドイツ 1 ～ 10pg-TEQ/(kg 体重・日)、イタリア 1pg-TEQ/(kg 体重・日)となっている<sup>3)</sup>。また、1998 年 WHO-IPCS で行われたダイオキシン類の TDI 再評価以後、わが国を始め各国政府および国際機関でダイオキシン類の健康影響評価と耐容摂取量が勧告されている。EC の食品科学委員会 (Scientific Committee on Food) では耐容一週間摂取量として 14pg-TEQ/(kg 体重・週)、FAO と WHO の合同食品添加物専門家会議 (JECFA) では耐容一ヶ月摂取量として 70pg-TEQ/(kg 体重・月)、英国 Food Standards Agency では耐容一日摂取量として 2pg-TEQ/(kg 体重・日)がそれぞれ設定されている<sup>4)</sup>。

米国 EPA ではドラフト段階ではあるが、発がん性を指標として摂取量 1pg-TEQ/(kg 体重・日)あたりの発がんリスクは 1000 分の 1 であると見積もっている<sup>4)</sup>。米国 EPA の 1994 年以来の再評価ドラフトでは、ダイオキシン類の最適な毒性指標は発がん性にあるとし、動物実験およびヒトの疫学情報から導き出された体内負荷量をもとに発がん性のリスクを計算した。また、本来なら計算されるであろう RfD (Reference dose) については、ヒトのバックグラウンドレベルを大きく下回ることから算出せず、WHO での 1 ～ 4pgTEQ/(kg 体重・日)という TDI はリスクマネジメントの目的としては妥当であるとしている<sup>4)</sup>。

さらに、WHO では最大値を 4pg-TEQ/(kg 体重・日)とし、究極的な目標として 1pg-TEQ/(kg 体重・日)以下まで削減することとしている<sup>5)</sup>。

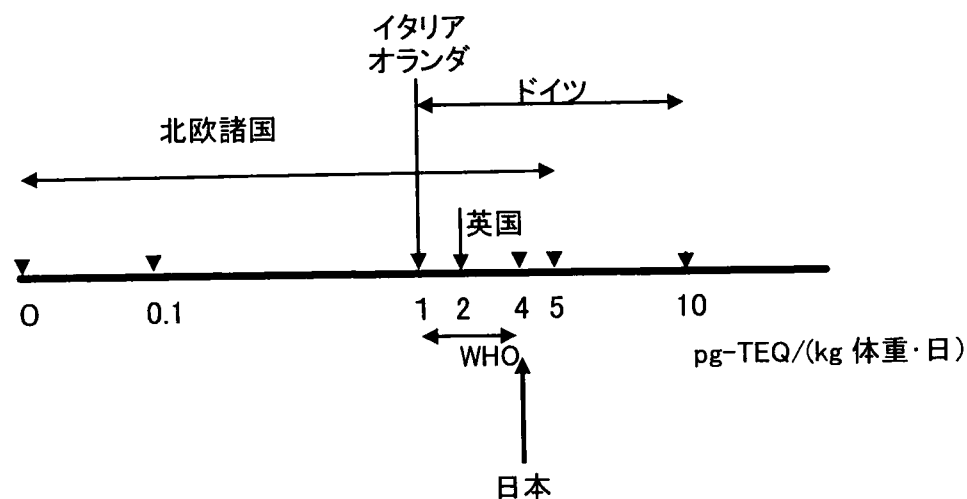


図 6-1 各国のダイオキシン類耐容一日摂取量比較

厚生労働省は、2002 年に耐容一日摂取量の再評価 (ダイオキシンの健康影響評価に関するワーキンググループ報告書) を行っており、この結論は次のとおりである<sup>4)</sup>。

- (1) 最低の毒性発現体内負荷量の根拠となるエンドポイントに関して、新たに考慮すべき毒性知見は現時点では得られていない。すなわち、これまで根拠にしていたラット雌児の生殖器官の形態異常および遅延型過敏症の抑制をエンドポイントとして求めた最低の毒性発現体内負荷量 86ng/kg は適当な値である。それに基づいて設定したわが国における現在の TDI : 4 pg-TEQ/(kg 体重・日)を早急に変更する必要性はない。
- (2) トータルダイエツト調査に基づく食品からのダイオキシソ類の平成 10 ～平成 12 年度の 3 年間の平均的な 1 日摂取量は、1.90pg-TEQ/(kg 体重・日)であり、TDI : 4pg-TEQ/(kg 体重・日)を下回っている。
- (3) 海外の行政機関の評価では、わが国と共通のデータセツトを材料としながらも、最低の毒性発現体内負荷量を求めるためのエンドポイントや新たな体内負荷量に関するデータの取り扱いが異なっている。なお、海外ではエンドポイントの採用において、わが国では体内負荷量の TDI への反映方法において、より安全側に立った結果となっている。
- (4) TDI については、新たな知見や WHO/IPCS 等における検討状況を踏まえながら、適宜見直しを図る必要があると考える。
- (5) ダイオキシソ類の健康影響については、今後も引き続き、毒性試験や人体への影響調査等各種の調査研究を推進するとともに、各種のダイオキシソ対策を鋭意推進していくことが重要であると考える。

このため、当分の間 4pg-TEQ/(kg 体重・日)を許容限度として適用していくこととされているが、諸外国の検討状況や新たな知見の充実に伴い、今後見直される可能性もあり、引き続きリスク低減の観点から摂取量を低減するよう各種施策を推進していく必要があるとされている<sup>4)</sup>。

#### 6.1.2 ダイオキシソ類の一日あたりの摂取量

わが国のダイオキシソ類の一日あたりの摂取量は、1998 年度、1999 年度と比較すると減少する傾向にある。全国でみると 2003 年度において 1.33pg-TEQ/(kg 体重・日)<sup>6)</sup>であり、また、関東地域についてみると 1.63pg-TEQ/(kg 体重・日)<sup>6)</sup>となっており、いずれもわが国

の TDI を下回っている状況にある。

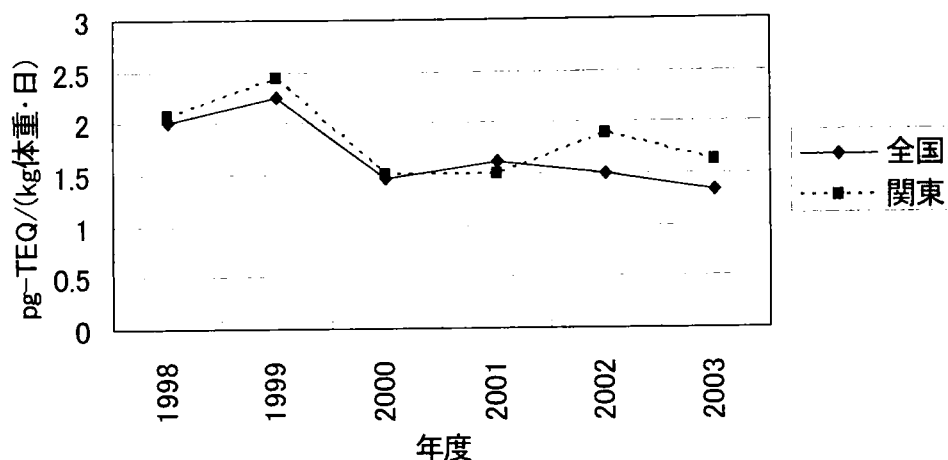


図 6-2 全国と関東地域のダイオキシン類摂取量の推移

また、厚生労働省の 2003 年度のダイオキシン類の一日摂取量調査<sup>6)</sup>によれば、人のダイオキシン類摂取総量のうち、魚介類から摂取する割合は 86%，肉・卵は 11%，乳・乳製品は 2%となっており、魚介類からの摂取量が最も大きな割合を占めている。

このようなばく露経路を踏まえると、特に水、底質におけるダイオキシン類による汚染を改善し、魚介類への蓄積量を削減する対策が重要である。

## 6.2 ダイオキシン類とPCBの削減対策

このような中で、ダイオキシン類と PCB については、第 1 章で述べたとおり、環境中への排出量を削減するための対策が講じられてきている。特に、2001 年には PCB 廃棄物の早期の処理を目指し「PCB 特措法」が制定され、同法に基づき、2016 年までに全国で 18,100 トンの PCB を処理することとされている<sup>7)</sup>。

## 6.3 対策を講じた場合のダイオキシン類摂取量の低減効果の定量的な把握方法

本章では、東京湾の魚介類中に含まれるダイオキシン類の約 74%を占める Co-PCB<sup>8)</sup>に着目し、「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づく対策効果を勘案して、将来的にどの

程度東京湾関連流域に居住する人のダイオキシン類摂取量が低減するか、対策効果を定量的に試算した。

この試算にあたっては、①陸上の発生源から沿岸の底質等に蓄積するまでの間の複雑な環境中の挙動、②底質等から魚介類にダイオキシン類が蓄積するまでの間のメカニズム、③東京湾関連流域の人が摂取する魚は東京湾産、その他の内海産、外海産など多岐にわっており、東京湾以外の魚の中に含まれるダイオキシン類濃度の経年変化が明確になっていないこと等、複数の不確定要素が含まれていることに留意する必要がある。このため、本章においては東京湾の底質中の Co-PCB 濃度、東京湾の魚介類中の Co-PCB 濃度、関東域におけるダイオキシン類の摂取量に関する調査結果等の実測データによる検証を行い、Co-PCB 等の環境中への排出量を削減する対策効果を定量的に評価することを試みた。

### 6.3.1 BSAFを基礎とした魚介類中のコプラナーPCB濃度の経年変化の推定

#### 6.3.1.1 生物相-底質濃縮係数(BSAF)による魚介類中のコプラナーPCB濃度の推定

第2章で述べたとおり、底質中の Co-PCB 濃度を基礎として魚介類中の濃度を推定する手法の一つに BSAF (Biota-Sediment Accumulation Factors) によるものがある。BSAF は非イオン系の有機化合物に適用される。BSAF は、定常的な状態で適用することが適しており、急激に底質の濃度変化が生じる場合などには不適である<sup>9)</sup>が、本研究では長期間で滑らかに底質濃度変動しているものとして適用することとした。

また、本来 BSAF については、水域特有の値を使用することが望ましいが、本研究では米国 EPA (Environmental Protection Agency) のガイドライン<sup>9)</sup>の中で紹介されているワシントン州健康局による 1,200 以上の魚介類に関する BSAF のデータ<sup>10)</sup>を基礎とした。具体的には、ワシントン州が同データベースに基づき PCB に関する  $\log_{10}K_{ow}$  (水-オクタノール分配係数) と BSAF の関係について多重回帰式として整理した次の式(6-1)を基礎とした<sup>10)</sup>。利用した  $\log_{10}K_{ow}$ <sup>11)</sup>とこの式により求められた BSAF の値を表 6-1 に示す。

表 6-1  $\text{Log}_{10}\text{Kow}$  と推定された Co-PCB の BSAF 値

化合物	$\text{Log}_{10}\text{Kow}$	BSAF
3,3',4,4'-TCB (#77)	6.50	1.649
3,4,4',5-TCB (#81)	6.36	1.668
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	6.89	1.168
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	7.46	0.308
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	6.00	1.306
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	6.65	1.525
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	7.12	0.768
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	6.74	1.409
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	7.16	0.702
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	7.19	0.654
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	7.09	0.818
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	7.71	0.126

(注) #は IUPAC 番号を示す。

$$\text{Log}_{10}(\text{BSAF}) = 8.44 \text{Log}_{10}(K_{ow}) - 0.659 (\text{Log}_{10}(K_{ow}))^2 - 26.8 \quad (6-1)$$

魚介類については、種類や個体の大きさに応じて Co-PCB の蓄積特性が異なるが、本研究では代表的な魚介類の濃度を想定して、水生生物の全重量に占めるえらの重量の比率を 3%<sup>9)</sup>、東京湾の底質中の有機炭素の含有割合を 2.58%<sup>12)</sup>として計算した。有機炭素の含有割合は、年によって変化する可能性があるが、ここでは一定であると仮定した。

### 6.3.1.2 魚介類中のコプラナーPCB濃度に関する推定値と実測値の比較

第5章では東京湾底質コアサンプル中の Co-PCB 濃度分布を基礎として東京湾の海水中を沈降する物質中に含まれている Co-PCB 濃度について経年的に推定した<sup>13)</sup>。東京湾の底質表層の濃度について経年的に把握することは困難であるが、海水中を沈降する物質に含まれる Co-PCB 濃度を各年の底質表層の濃度であったと仮定して魚介類中の Co-PCB 濃度の経年的な変化を推定した。式(6-1)により求めた BSAF と経年的な Co-PCB 濃度に基づき推定した魚介類中の Co-PCB 濃度の経年変化<sup>13)</sup>は図 6-3 のとおりである。この推定値を

見ると 1990 年代後半の濃度レベルは、6pg-TEQ/g 程度である。一方、第 1 章で東京湾の魚介類中に含まれるダイオキシン類濃度について述べたが、この中で環境庁が公表している東京湾に生息する魚介類中の Co-PCB 濃度<sup>8)</sup>の平均値(1999 年調査)をみると、4.4pg-TEQ/g(魚介類 76 個体の算術平均値)となっている(表 附録 1 1)。主要な魚種別に見ると、スズキ 6.25pg-TEQ/g(14 個体の算術平均値)、マアナゴ 8.5pg-TEQ/g(9 個体の算術平均値)、マコガレイ 0.48pg-TEQ/g(4 個体の算術平均値)となっている<sup>8)</sup>。したがって、推定された 1990 年代後半の魚介類中の濃度レベルは、スズキと同程度の濃度レベルとなっている。

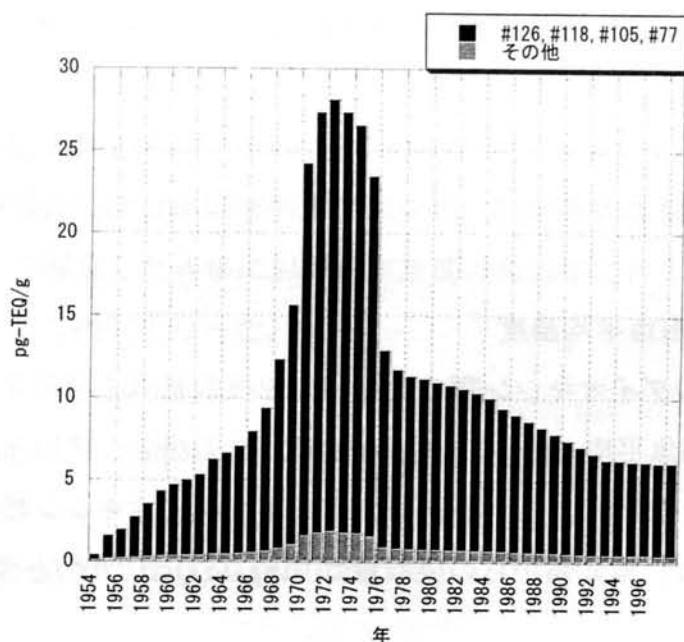


図 6-3 東京湾魚類中の Co-PCB 濃度推定値

## 6.4 東京湾関連流域住民のダイオキシン類摂取量の推定

### 6.4.1 推定の基本的な考え方

東京湾の底質中に含まれる Co-PCB 濃度を基礎として東京湾関連流域住民のダイオキシ



ン類の摂取量を推定した。このような推定を行うためには、本来、食品群別の摂取量およびその中に含まれるダイオキシン類濃度を基礎として食品経由の総摂取量を求めることが基本となる。しかしながら、本研究においては、わが国における魚介類からのダイオキシン類摂取量が食品全体の約 86%を占めている<sup>6)</sup>こと、また、第1章で述べたとおり、東京湾の魚介類中に含まれるダイオキシン類の中で Co-PCB の占める割合は 70%を超えていることから、魚介類経由の Co-PCB の摂取量に着目した推定を行った。この推定にあたっては、食品経由のうち魚介類経由のダイオキシン類の摂取割合は 1998 年の比率と同等であること、魚介類中のダイオキシン類の中に占める Co-PCB の割合も 98 年の比率と同等であると仮定した。

また、摂取の対象となる魚介類は、東京湾の魚、それ以外の水域の内海魚、外海魚に分類され、それぞれの魚介類中の Co-PCB 濃度は異なることから、これらの分類を考慮した。

中央環境審議会は、底質の環境基準値を超過している地点について、環境基準値以下まで濃度を低減させた場合のダイオキシン類の一日あたりの摂取量の低減効果について試算<sup>11)</sup>を行っている。この試算の中では、次の前提条件を採用している。

#### (1) 内海魚および外海魚平均濃度

平成 10 ～ 12 年度のダイオキシン類の食品経由総摂取量調査研究報告における内海魚平均 2.0pg-TEQ/g、外海魚平均 1.2pg-TEQ/g とする。この場合、摂取重量割合を勘案した平均値は 1.4pg-TEQ/g となる。また、平成 10 ～ 12 年度ダイオキシン類の食品経由総摂取量調査研究報告によれば、魚介類からの摂取量は 71pg-TEQ/日<sup>14),15),16)</sup>とする。

#### (2) 内海魚と外海魚の摂取重量割合

内海魚 4 分の 1、外海魚 4 分の 3 とする。

#### (3) 体重

50kg とする。

本研究においては、上記の仮定を基礎として、一部のデータを関東地域のものに修正することによりダイオキシン類摂取量を推定した。関東地域における魚介類からの摂取量については、平成 10 ～ 12 年度ダイオキシン類の食品経由総摂取量調査研究報告<sup>14),15),16)</sup>によれば 72.4pg-TEQ/日となっている。また、関東地域における食品経由のダイオキシン類摂

取量のうち魚介類経由の摂取割合は、同調査研究報告により 72%と設定し、すべての年についてこの割合が維持されていると仮定した。

次に内海魚の一部について東京湾産のものを摂取していると仮定した。摂取される魚介類のうち東京湾産の占める割合を  $x$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) とした。また、東京湾に生息する魚介類中のダイオキシン類の中で Co-PCB の濃度の占める割合を  $r$  とした。 $r$  については、環境庁の調査結果<sup>8)</sup>に基づき 0.74 とした (表 附録 1 1)。 $r$  については、各年毎に変化する可能性がある。ただし、長期的な魚介類中のダイオキシン類に関する濃度データが存在しないことから、 $r$  は一定であると仮定した。ちなみに底質中のダイオキシン類濃度に占める Co-PCB 濃度の割合について参考までにみると、環境庁の調査結果である東京湾のコアサンプル中のダイオキシン類濃度<sup>12)</sup> は、1959 ~ 98 年に相当する層に含まれる Co-PCB 濃度の占める割合が 9.4 ~ 18.8 %となっており、一定の割合で変動している。Co-PCB は底質等を通じて魚に蓄積する過程を考慮すると、 $r$  の値について全年を通じて一定の値とすることはおおむね妥当であると判断した。

ダイオキシン類摂取量 ( $DI(x,y)$ ) の推計にあたっては、次の式により経年的に推定した。 $y$  については、6.3.1.2 で推定した各年における東京湾の魚の中に含まれる Co-PCB 濃度であり、この値を指標として推定を行った。

$$DI(x,y)=(F(x,y)/F(x,y_0)) \times 72.4 / (50 \times 0.72) \quad (6-2)$$

$$F(x,y)=xy/r+(0.25-x) \times 2.0I_1+0.75 \times 1.2I_2 \quad (6-3)$$

$$F(x,y_0)=xy_0/r+(0.25-x) \times 2.0+0.75 \times 1.2 \quad (6-4)$$

$x$  : 摂取する魚介類の中で東京湾産の摂取割合 (-)

$y$  : 東京湾の魚介類中の Co-PCB 濃度 (pg/g)

$y_0$  : 基準年とした 1998 年における  $y$  の値 (pg/g)

$r$  : 東京湾の魚介類中に含まれるダイオキシン類の中で Co-PCB の占める濃度の割合 (-)

$I_1$  : 内海の魚介類中のダイオキシン類の濃度変化に係る係数 (-)

$I_2$  : 外海の魚介類中のダイオキシン類の濃度変化に係る係数 (-)

なお、 $I_1$  および  $I_2$  については、実測データにより推定することができないため、本章では、東京湾の魚介類中のダイオキシン類の濃度変化と同じ割合で、東京湾以外の内海と外海の魚介類中の濃度も変化していたものと仮定した次の関係式が成立する条件で計算した。

$$I_1=I_2=y/y_0 \quad (6-5)$$

上記の式において、 $x$  は未定であるが、式(6-5)を仮定すると、 $DI(x,y)=(y/y_0) \times 72.4/(50 \times 0.72)$  と簡略化でき、 $x$  に関係なく推定できる。本章ではこの前提で試算した。

#### 6.4.2 推定結果とその評価

以上の前提に基づき推定した結果を図 6-4 に示す。関西と関東ではダイオキシン類摂取量に差があることが認められており、平成 10 ～ 12 年度ダイオキシン類の食品経路総摂取量調査研究報告の結果<sup>14),15),16)</sup>では、関西地域は、関東地域と比較して約 1.3 倍に相当する摂取量となっている。このため、この比率と関西地域を中心に 1977 年以降のダイオキシン類摂取量に関する経年的な調査結果<sup>14),15),16)</sup>を基礎として関東地域の摂取量を推定したものを図 6-4 の中では▲印で示した。1977 年より前の年における実測データは存在しないためピーク時の摂取量等について検証できない状況にあるが、おおむね推定値は実測値と比較して整合がとれているものと考えられる。

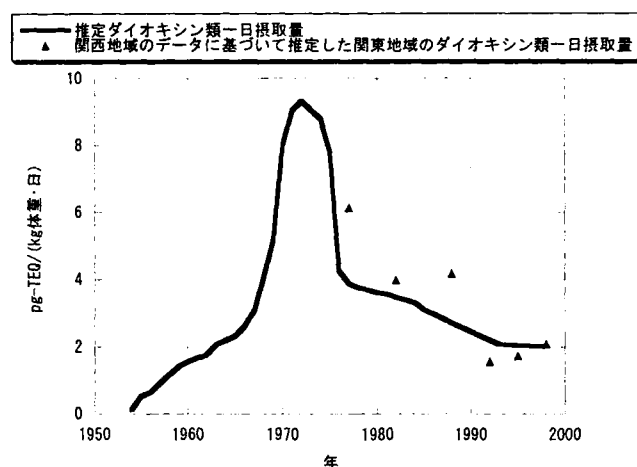


図 6-4 東京湾流域におけるダイオキシン類の一日摂取量の経年変化推定

## 6.5 PCB特措法によるコプラナーPCBの排出削減量等を考慮した沿岸域住民のダイオキシン類摂取量に関するリスク削減効果の推定

### 6.5.1 推定方法の概要

次に、6.4 のダイオキシン類の摂取量の推定手法を活用して、Co-PCB 等の削減対策を講じた場合のダイオキシン類摂取量の低減効果について検討した。この効果の推定にあたっては、PCB の中に含まれる Co-PCB の環境中への排出量は、「PCB 特措法」の施行により処理される PCB の量に応じて削減されるシナリオを採用した。また、東京湾沿岸域を対象とした化学物質のコンパートメントモデルを使用し、Co-PCB の環境中への排出量の削減に伴う底質中の濃度変化を推定した。

### 6.5.2 コプラナーPCB排出量削減シナリオ

Co-PCB の排出量削減シナリオとしては、すべてが大気中へ排出されるケースとすべてが淡水中へ排出されるケースの2種類を想定した。

Co-PCB の排出量の削減に関しては、国内の PCB の使用量が 54,000ton であったことに對し、北九州、豊田、東京、大阪、北海道の5カ所の処理施設において合計 18,100ton が 2016 年までに処理される計画となっている<sup>17)</sup>。このことを踏まえて全国と同じ割合で東京湾の流域においても削減されるシナリオを設定した。また、PCB の中に Co-PCB が含まれていることから、PCB の削減割合と同じ割合で Co-PCB の環境中への排出量も削減されるものと仮定した。具体的には、2004 年以降 2016 年まで次の割合で Co-PCB の排出量が削減されるものとした。

$$1 - ((18,100 / 54,000) / 12)t \quad (6-6)$$

ここで、t は 2004 年以降 2016 年までの間の 2004 年からの経過年数である。

さらに、ダイオキシン類の排出インベントリー<sup>18)</sup>を見ると、1999 年に公布された「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づき、1997 年と比較して 2003 年までに固定発生源等からの排出量は、約 95%削減されている。

Co-PCB については同インベントリーの対象である固定発生源等からの排出量の他, PCB が保管されているものが紛失することにより, 一定の割合で環境中に排出されているものも重要な発生源である。ただし, この排出量については同インベントリーの対象とはなっていない。このため, 「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づく固定発生源等からのダイオキシン類の排出削減効果については, ダイオキシンとフランのみ法律に基づく削減効果を考慮した。

なお, Co-PCB についても「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づく措置により固定発生源からの排出削減がなされているが, PCB が保管されていたものが紛失することにより排出される量と合わせた削減量が不明であることから, 「ダイオキシン類対策特別措置法」による削減効果は考慮しなかった。

ダイオキシンおよびフランの排出削減割合については, ダイオキシン類の 1998 年の排出量の平均値と 98 年以降の各年度の排出量<sup>18)</sup>の比を R とし, 魚介類中のダイオキシン類の中で Co-PCB の占める濃度の割合 (r) を基礎として, 式(6-3)の F(x,y)について 1999 ~ 2003 年までの間を次の式で補正するケースについて計算を実施した。この前提としては, 全国におけるダイオキシン, フランの排出量の削減率と同じ割合で東京湾関連流域においても削減が図られているものと想定した。

$$F(x,y)=(xy/r+2.0(0.25-x)I_1+0.75\times 1.2 I_2)\times((1-r)R + r) \quad (6-7)$$

以上の Co-PCB の排出削減量を前提として, 東京湾沿岸域の Co-PCB の挙動をモデル化したコンパートメントモデルに基づき, 底質の濃度の推移を求めた。当該コンパートメントモデルは, 第 5 章で CoZMo-POP モデル<sup>19)</sup>により推定したものと同一条件で推定した。ただし, 底質中の Co-PCB は, 毒性換算 (TEQ) ベースで見ると, 1998 年において #126, #118, #105, #77 (#は IUPAC 番号を示す。以下同じとするが, PCB は略して表記する。) が全体の中で 94%を占めている<sup>12)</sup>ことから, これらの 4 種類の異性体を予測対象として選定し, この割合が全ての年で維持されることを仮定して底質中の Co-PCB 全体の毒性換算された濃度を推定した。

### 6.5.3 一日あたりのダイオキシン類摂取量の推定

以上の前提に基づき、すべてが大気中に排出されることを前提としたケースとすべてが淡水中に排出されるケースについて、一日あたりのダイオキシン類摂取量を計算した結果を図 6-5 と図 6-6 に示す。

図 6-5 と図 6-6 の中には図 6-4 で示した 1998 年以前のダイオキシン類摂取量のデータに 1998 年以降の関東地域におけるデータ<sup>6)</sup>も加え、これらを図中では▲印で示している。図 6-5 と図 6-6 の実線は、「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づくダイオキシンおよびフランの排出削減効果を見込まないシナリオのグラフである。一方、破線については 1998 ～ 2003 年までの間、「ダイオキシン類対策特別措置法」によるダイオキシンおよびフランの削減効果を見込んだものである。すべての量が大气中に排出されることを仮定したケースとすべての量が淡水中に排出されることを仮定したケースのいずれにおいても類似の結果が得られている。

両方のケースにおいて、「ダイオキシン類対策特別措置法」による対策を考慮したケースでは、「PCB 特措法」の期限である 2016 年までに一日あたりのダイオキシン類摂取量は 1pg-TEQ/(kg 体重・日)程度になるものと推定された。

ちなみに、大気中に排出されるケースと淡水中に排出されるケースでは、推定された Co-PCB の環境中への排出量が異なる。想定した排出先の媒体によって差異が生じることに留意する必要がある。この二つのケースについては、主要な Co-PCB の異性体である #126, #118, #105, #77 の環境中への排出量の合計（毒性換算した値）の推定値を示したものが図 6-7 である。現実的には、大気、淡水、海水、土壌といった様々な媒体への排出が想定される。仮に淡水中への排出と大気中への排出の組み合わせであったと仮定すると、図 6-7 に示す 2 つのグラフの中間の可能性がある。

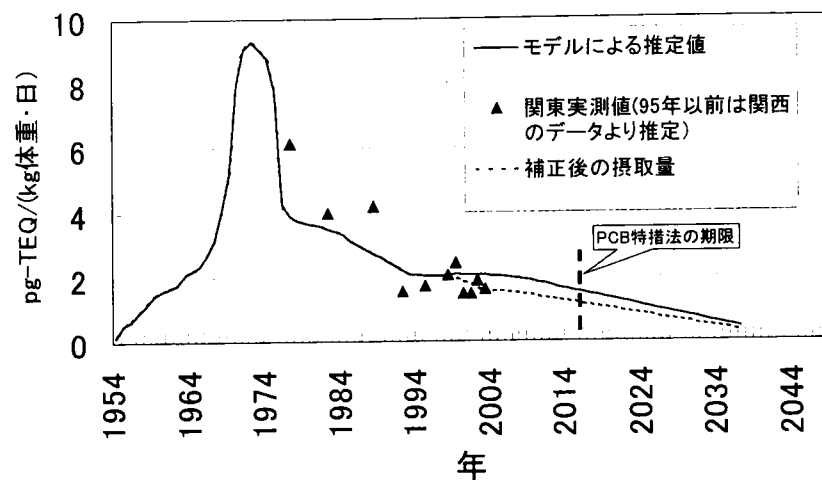


図 6-5 Co-PCB の大気中への排出を仮定した場合のダイオキシン類  
一日摂取量推定

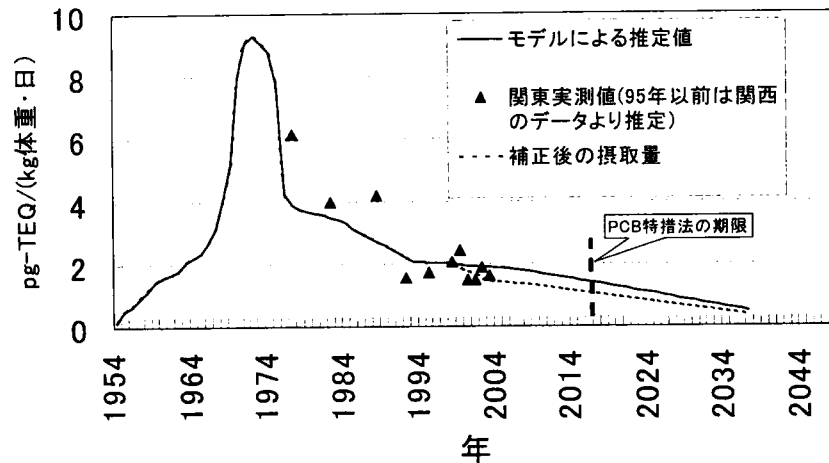


図 6-6 Co-PCB の淡水中への排出を仮定した場合のダイオキシン類  
一日摂取量推定

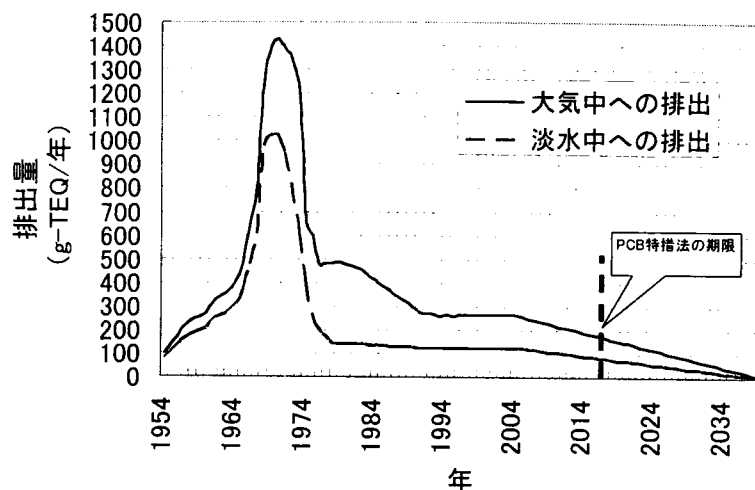


図 6-7 Co-PCB4 異性体 (#126,#118,#105,#77) の大気中および淡水中への排出量推定

## 6.6 環境中のダイオキシン類の移動量に関する検証

本章で推定した排出量を基礎として推定される環境中の挙動の妥当性を検証するために大気中から海水に移行する4つのCo-PCB異性体(#126,#118,#105,#77)に関する移動量と海水中から底質に移行する同異性体に関する移動量についてそれぞれ実測値との比較評価を行った。比較評価を実施する時期は、底質の年代の最も新しい年代である1998年とした。これ以前は、東京湾関連流域における大気中を降下するばいじん中や底質中のCo-PCB濃度について詳細に調査した結果が少ないことから、同年で評価することとした。98年における海水コンパートメントを中心とする主要な4つのCo-PCB異性体のコンパートメント間の移動量について、大気中への排出および淡水中への排出を想定したケースをそれぞれ図6-8と図6-9に示す。



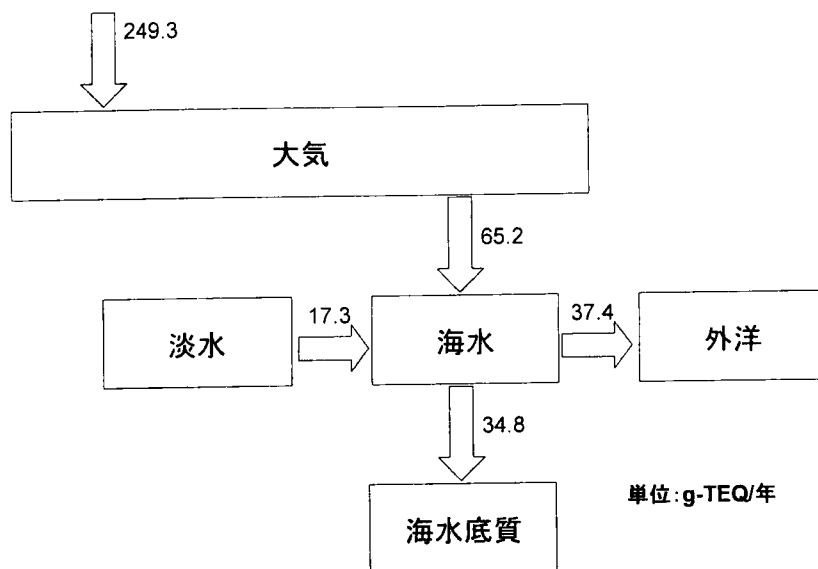


図 6-8 大気中へ排出した場合におけるコンパートメント間の4異性体（毒性換算値）の移動量推定（1998年）

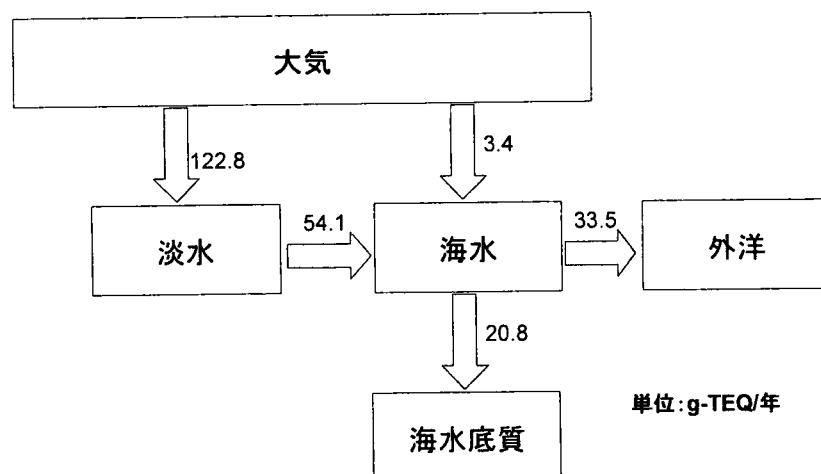


図 6-9 淡水中へ排出した場合におけるコンパートメント間の4異性体（毒性換算値）の移動量推定（1998年）

まず、大気から海水への移動量については、モデルの中では液相と気相間の拡散による移動量、粒子体の沈降による移動量および降雨により沈降する移動量が含まれているが、実測値は降下ばいじんとしての移動量に関するデータが存在する。このため、モデルにより推定された移動量と実測値を厳密に比較できるものではないが、推定値と実測値の整合性を検証するために、1998 年における比較評価を行った。

降下ばいじんの中に含まれる主要な Co-PCB 異性体に関するデータは東京湾関連流域においては少ないが、Ogura ら<sup>20)</sup>は、東京および横浜で 1996 ～ 98 年に測定を実施している（表 6-2）。このデータを基礎として主要な 4 種類の異性体について毒性換算した値は、0.4 ～ 43.0ng-TEQ/(m<sup>2</sup>・年)となっている。この値に東京湾の面積（960km<sup>2</sup>）を乗じることにより東京湾全体への沈降量を推定すると、0.38 ～ 41.3g-TEQ/年となる。また、環境庁<sup>21)</sup>は、1999 年度に東京湾関連流域の地方公共団体で測定された降下ばいじんのデータを公表しており、この結果は Co-PCB 全体について毒性換算した値は、0.19 ～ 1.67ng-TEQ/(m<sup>2</sup>・年)となる。同様に、この値を基礎として東京湾全体への沈降量を推定すると、0.18 ～ 1.60g-TEQ/年となる。

一方、コンパートメントモデルにより推定された大気中から東京湾への主要な 4 種類の Co-PCB 異性体に関する移動量は、すべて大気中に排出されることを仮定して計算した場合、65.2g-TEQ/年であり、また、すべて淡水中に排出されることを仮定した場合、3.4g-TEQ/年と推定されている。実測値と比較すると、すべて大気中に排出されることを仮定したケースでは大きめの推定値となっているが、すべて淡水中に排出されることを仮定したケースでは Ogura ら<sup>20)</sup>の測定値の範囲内に入っている。また、環境庁<sup>21)</sup>のとりまとめた報告に基づく値の上限より僅かに大きな値となっている。

表 6-2 東京および横浜における降下ばいじん中の Co-PCB 濃度 (Ogura ら<sup>20)</sup>)

	ng/(m <sup>2</sup> ・年)					
	Ty-4	Ty-7	Ty-8	Y-4	Y-7	Y-8
77	2100	530	1400	23	30	80
118	12000	19000	47000	69	95	251
105	5200	8400	21000	38	54	140
126	390	89	240	3.7	10	13

	ng-TEQ/(m <sup>2</sup> ・年)					
	Ty-4	Ty-7	Ty-8	Y-4	Y-7	Y-8
77	0.21	0.053	0.14	0.0023	0.003	0.008
118	1.2	1.9	4.7	0.0069	0.0095	0.0251
105	2.6	4.2	10.5	0.019	0.027	0.07
126	39	8.9	24	0.37	1	1.3
合計	43.01	15.053	39.34	0.3982	1.0395	1.4031

注：上段の表は実測データ。下段は毒性換算した値。

「Ty-」は東京都内のデータ。「Y-」は横浜市内のデータ。

次に、海水中から底質への移行量については、1998 年度に環境庁が実施した底質コアサンプルの調査結果<sup>21)</sup>では、東京湾 St-D 地点では、表層 0 ～ 2cm (1998 年) の 4 異性体のフラックスは 1.11pg-TEQ/(cm<sup>2</sup>・年)であり、これを東京湾全体の面積を乗じると 10.66g-TEQ/年となる。また、2 ～ 4cm (1997 年) の同フラックスは 1.55pg-TEQ/(cm<sup>2</sup>・年)であり、同様に東京湾全体で 14.9g-TEQ/年となる。

一方、コンパートメントモデルにより推定された海水中から底質への主要な 4 種類の Co-PCB 異性体に関する移動量は、すべて大気中に排出されることを仮定して計算した場合、34.8g-TEQ/年であり、また、すべて淡水中に排出されることを仮定した場合、20.8g-TEQ/年と推定されている。実測値と比較すると、いずれのケースも大きな値になっているが、オーダーとしては整合がとれる値となっている。

## 6.7 今後の課題

本章においては、ダイオキシン類の削減対策を講じることによるダイオキシン類の摂取量の低減効果を定量的に推定するための手法を検討した。流域における発生源からの排出量を推定し、この排出量を削減する対策を講じた際の沿岸域の底質中等の環境中の濃度、

魚介類等に含まれる濃度、魚介類等を摂取することによる沿岸域住民のリスク等を定量的に評価するための基礎として役立てることを目的としたものである。

ダイオキシン類の摂取に伴うリスクを更に削減していくためには、新たなダイオキシン類の摂取量に関する目標等を定め、これを達成するための対策と対策効果を定量的に評価することにより、関係者が対策を講じる上での合意形成を図る必要がある。

本章で開発したモデルは、複数の仮定に基づく推定であり、改善を要する点が多い。特に Co-PCB 以外のダイオキシン、フランについては Co-PCB と同じ割合で魚介類中の濃度が低減するなど一定の前提のもとに推定を行っている。実際は、ダイオキシン、フランについては Co-PCB とは異なる発生源からの排出があり、必ずしもこのような前提は成り立たない可能性がある。

また、本章では東京湾の魚介類中の Co-PCB 濃度を基礎としてダイオキシン類一日摂取量を推定した。底質中の Co-PCB 濃度と BSAF を基礎として魚介類中の Co-PCB 濃度を推定したが、魚介類の寿命が長い場合には、東京湾に生息した年数分、過去の底質濃度が魚介類中の同濃度に反映される。このため、単年の底質濃度のみ勘案する推定手法は今後改善すべき点があるものとする。ただし、魚介類の種類によって寿命は異なることから、魚介類の種類毎の寿命を勘案した精緻なモデルを構築する必要があり今後の研究課題である。

さらに、WHO は 2006 年 7 月にダイオキシン類の毒性換算係数 (TEF) の見直しを行い<sup>22),23)</sup>、この結果、全般的に Co-PCB の換算係数がこれまでの値と比較して小さな値となった。このため、毒性換算された底質中ダイオキシン類濃度等については、Co-PCB の割合が小さくなる可能性がある。しかしながら、環境庁が実施したダイオキシン類コアサンプリング調査<sup>12)</sup>では毒性換算された Co-PCB 濃度のうち #126 が全体の約 80% を占めており、かつ、この係数は従来のもと同じとなっていることからダイオキシン類濃度の中で Co-PCB が占める割合が高い傾向に大きな変化は生じないものとする。

以上の他、今後の研究の発展の方向として、底質中のダイオキシン類濃度、魚介類中の同濃度、ダイオキシン類一日摂取量、ヒトの体内の同濃度の関係を流域単位で検証していくことも重要であると考えられる。図 6-10 は、6.4.2 でモデルにより推定したダイオキシン類一日摂取量と関東地域のダイオキシン類一日摂取量のデータ (図 6-4) を 1973 年のデータを 1 として指数化したもの、および大阪で保存されていた母乳中のダイオキシン類濃度の 1973 年以降の経年変化<sup>24)</sup>について 1973 年を 1 として指数化したものを示した。大阪と関東地域の違いがあり、一概に比較することはできないが、1973 年以降モデルによ

り推定されたダイオキシン類一日摂取量が速やかに低減していることに対し、母乳中の同濃度は74年まで上昇し、その後ゆるやかに減少している。母乳中の同濃度のデータは、70年代初め以降、魚介類中の同濃度が減少した可能性が高いことを裏付ける一方、人体中でダイオキシン類濃度が低減することに関してもタイムラグが発生する可能性があることを示唆している。

本研究では、限られた知見を基礎として政策的な効果を検証することを第一の目的とした。このため、今後さらに改善するとともに発生源から人体に至るまでの間に様々なコンパートメントや人体中でダイオキシン類濃度が形成される際にタイムラグが発生するメカニズム等を明らかにし、より精度の高いモデルとしていくことが課題である。

以上を踏まえると、本章の成果は化学物質の排出量の削減に関する施策について理解を深めるための基礎的なツールとして取り扱う必要がある。

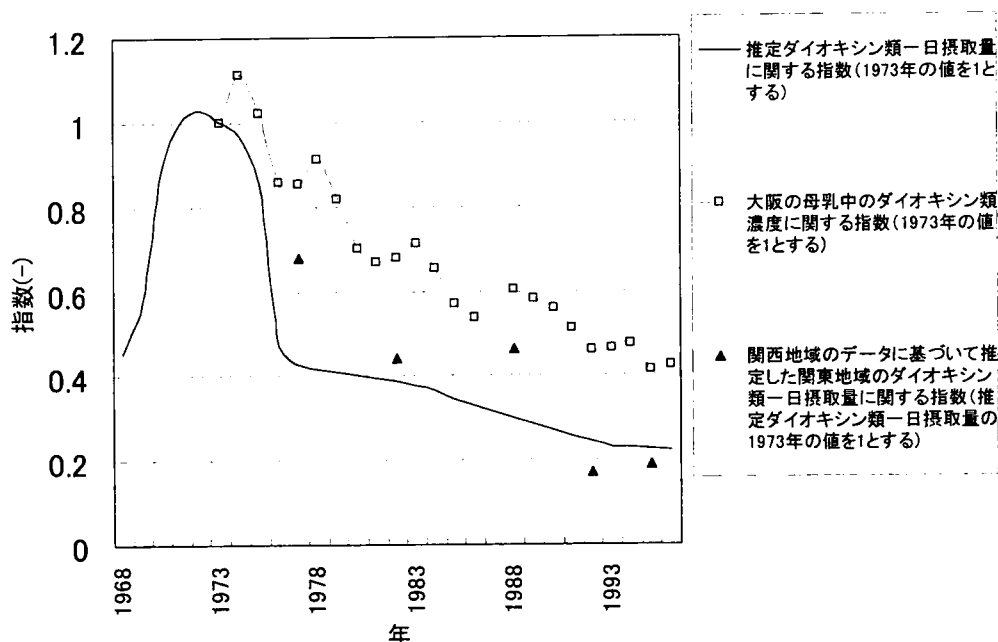


図 6-10 推定ダイオキシン類一日摂取量と大阪の母乳中ダイオキシン類濃度<sup>24)</sup>に関する指数の経年変化

## 6.8 まとめ

本章では、ダイオキシン類に関する耐容一日摂取量(TDI)のわが国および諸外国における設定状況等をレビューするとともに、今後ともダイオキシン類の排出削減に向けた取

り組みが必要であることを踏まえ、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」等に基づく排出削減対策を講じることによる東京湾関連流域における人の一日あたりのダイオキシン類摂取量の変化を推定した。具体的な推定の手順は以下のとおりである。

- 第5章で推定した底質の経年的な濃度変化を基礎として、生物相-底質濃縮係数(BSAF)を勘案して東京湾魚介類中のコプラナー PCB 濃度の経年変化を推定した。
- 次に、この魚介類中の濃度の経年変化、関東地域における魚介類からのダイオキシン類の摂取量等を基礎として関東地域におけるダイオキシン類摂取量の経年変化を推定した。
- さらに、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」、「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づくコプラナー PCB およびダイオキシン、フランの環境中への排出量削減シナリオを設定した。なお、シナリオの設定にあたっては、大気中にすべて排出されるケースと淡水中にすべて排出される二つのケースを想定した。
- この削減シナリオに基づき、将来的な一日あたりのダイオキシン類摂取量の変化を推定した。

以上の推定の結果、大気中にすべて排出されるケース、淡水中にすべて排出されるケースのいずれについても、「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づく削減効果と「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」による削減効果を前提とすると、PCB 処理に関する目標年度である 2016 年までに東京湾関連流域においてダイオキシン類摂取量は約 1pg-TEQ/(kg 体重・日)まで低減する可能性があることが示唆された。

なお、本章で推定された大気から海水への移動量と海水中から底質への移動量について、それぞれ実測データとの比較検証を行った。すべて大気に排出するケースでは、両移動量ともやや大きめの推定になっていた。また、すべて淡水に排出するケースでは、大気から海水への移動量に関してはほぼ整合がとれていたが、海水中から底質への移動量についてはやや推定値が大きめの値になっていた。ただし、いずれのケースもオーダーとしては整合がとれていた。

## 参 考 文 献

- 1) 志々目友博, 底質中 Co-PCB 濃度の経年変化に基づいたダイオキシン類摂取量変化の推定, 水環境学会誌 29, pp.477-482, 2006.

- 2) 中央環境審議会環境保健部会, 生活環境審議会食品衛生調査会, ダイオキシンの耐容一日摂取量 (TDI) について, 25pp., 1999.
- 3) 竹内正雄, 益永茂樹, 今川隆, 山下信, 義多賀光彦, ダイオキシンと環境, p.13, 三共出版, 2005.
- 4) ダイオキシンの健康影響評価に関するワーキンググループ, ダイオキシンの健康影響評価に関するワーキンググループ報告,  
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/06/h0626-3.html>, 2002.
- 5) WHO European Centre for Environmental and Health International Programme on Chemical Safety, Assessment of the health risk of dioxin: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI) Executive Summary, 27pp., 1998.
- 6) 厚生労働省, 平成 15 年度食品からのダイオキシン類一日摂取量等の調査結果について,  
<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2004/12/h1227-2a.html>, 2004.
- 7) PCB 廃棄物処理事業評価検討会, PCB 廃棄物処理事業評価検討会～中間とりまとめ～, pp.3-4, 2003.
- 8) 環境庁, 平成 11 年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果,  
<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=1486>, 2000.
- 9) US Environmental Protection Agency, Bioaccumulation Testing and Interpretation for the Purpose of Sediment Quality Assessment Status and Needs, 41pp., 2000.
- 10) PTI, Analysis of BSAF values for nonpolar organic compounds in finfish and shellfish, PTI Environmental Services final report prepared for Washington State Department of Ecology, 27pp., WA, 1995.
- 11) 中央環境審議会, ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質の汚濁のうち水底の底質の汚染に係る環境基準の設定等について, 11pp., 2002.
- 12) 環境庁, 平成 10 年度ダイオキシン類コアサンプリング調査 (年代別ダイオキシン類測定) 結果について, 117pp., 1999.
- 13) 志々目友博, 底質コアサンプル分析結果に基づいた東京湾流域における Co-PCB の排出量の推計に関する研究, 水環境学会誌 29, 469-476, 2006.
- 14) 厚生省, 食品からのダイオキシンの一日摂取量調査 (平成 10 年度, 厚生省),  
[http://www1.mhlw.go.jp/topics/dioxin\\_13/tds.html](http://www1.mhlw.go.jp/topics/dioxin_13/tds.html), 1998.
- 15) 厚生労働省, 平成 11 年度食品からのダイオキシン一日摂取量調査等の調査結果について, [http://www1.mhlw.go.jp/topics/dioxin\\_13/tp1128-1.html](http://www1.mhlw.go.jp/topics/dioxin_13/tp1128-1.html), 2000.

- 16) 厚生労働省, 平成 12 年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果について, <http://www.mhlw.go.jp/houdou/0112/h1205-3.html>,2001.
- 17) 環境省, 北九州事業と東京事業の施設の建設費に係る効率性について, p.10,2003.
- 18) 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約関係省庁連絡会議, 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約に基づく国内実施計画, p.80,2005.
- 19) Wania F.,Persson J.,Di Guardo A. and McLachlan M,A Fugacity-Based Multi-Compartmental Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Coastal Zone,26pp.,WECC Report,2000.
- 20) Ogura I,Masunaga S and Nakanishi J,Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink,*Chemosphere* **45**,173-183,2001.
- 21) 環境庁, 平成11年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果について, 2000.
- 22) World Health Organization,Project for the re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors (TEF) of dioxins and dioxin-like compounds,  
[http://www.who.int/ipcs/assessment/tef\\_update/en/](http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/).
- 23) Martin van den Berg,Linda S. Birnbaum,Michael Denison,Mike De Vito,William Farland,Mark Feeley,Heidelore Fiedler,Helen Hakansson,Annika Hanberg,Laurie Haws, Martin Rose,Stephen Safe,Dieter Schrenk,Chiharu Tohyama,Angelika Tritsher, JoukoTuomisto,Mats Tysklind,Nigel Walker, and Richard E. Peterson,The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds,*ToxSci Advance Access published July 7,2006*,54pp.,2006.
- 24) 厚生省,平成 9 年度厚生科学研究「母乳中のダイオキシン類に関する調査」中間報告,  
<http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1004/h0407-1.html>.



## 第7章 本研究成果を踏まえた環境管理への活用方策等

### 7.1 ダイオキシン類摂取量推移の不確実性を踏まえた順応的な対応

最後に魚介類への化学物質の蓄積により人がばく露することが問題となるダイオキシン類などの化学物質の管理を行う際の本研究成果の活用可能性について検討する。

第6章でも説明したとおりダイオキシン類の耐容一日摂取量（TDI）については，WHO等でも今後見直すことも含め検討されており，わが国も同様の検討を継続していくこととされている。今後の具体的なスケジュール等については明確になっていないが，仮にダイオキシン類の耐容一日摂取量の見直しが必要となる場合，図 7-1 に示すとおりダイオキシン類の耐容一日摂取量，将来の摂取量のトレンドおよび摂取量に関する不確実性を踏まえ，新たな対策等に関する政策手段の必要性を検討する必要がある。この将来における不確実性の範囲を可能な限り小さくすることが求められるが，序論で説明したとおり順応的な手法により不確実性を修正しつつ対応していくことが現実的である。

図 7-1 中の将来摂取量についてのトレンドは，平均的なケースをシナリオ b とすると，不確実性の上限と下限に相当するものがシナリオ a とシナリオ c である。各シナリオが想定されるが，シナリオ毎に必要な政策等が異なってくる。具体的には，a,b,c のシナリオ

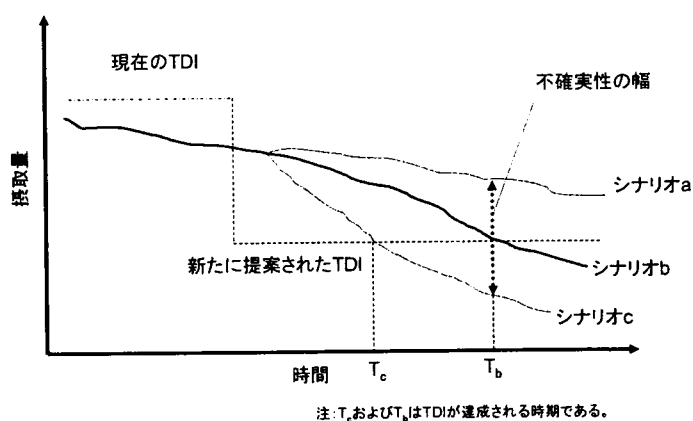


図 7-1 ダイオキシン類摂取量の推移の不確実性を踏まえた対応（EU<sup>1)</sup>の図に一部加筆）

毎に耐容一日摂取量を達成できる時期等が異なってくるため、必要となる排出量削減対策等も異なる。具体的には、シナリオ a で推移する場合、途中でより対策を強化する必要がある、逆にシナリオ c の場合、短期的な対応で完了できる。このように一定の不確実性を許容しつつ順応的に対応を図っていくこととなる。ダイオキシン類を含めた化学物質対策全般についていえるが、このような不確実性を含んだ対応を図っていくうえでは、序論で説明したとおり予防的な取り組み方法を念頭におくことが重要である。村山<sup>2)</sup>によれば、米国の非営利団体である Science and Environmental Health Network (SEHN)<sup>3)</sup>は、予防原則のあり方として次の点を指摘している。

### ①段階的な排出量の低減を図るための目標の設定

影響が確実になる前に少なくとも段階的な削減を図るための目標を掲げるべきである。この手法はバックキャスティング (Backcasting) と呼ばれ、因果関係が不確実な状況で、影響を削減する確実性を高める。

### ②代替案の探索

従来のリスクアセスメントでは発生する廃棄物や処理方法を前提として、可能な限り科学的評価を追求してきたが、予防原則の枠組みでは、廃棄物の発生パターンやそれに関連する人々の生活行動を評価の対象にする。このように発生するリスクそのものを評価するのではなく、より高次元の活動に関して代替案を検討し、よりよい方策を見出す。

### ③立証責任の移行

従来は不確実ながら影響を疑う側が影響の度合いや因果関係を示す必要があったが、予防原則では活動を推進する側が、その活動によって影響がないことを立証しなければならない。

以上の指摘は予防原則の考え方であり、わが国の環境基本計画等で述べられている予防的な取り組み方法とは厳密には異なるが、今後の化学物質の削減対策を検討していくうえで、重要な視点である。

①に関しては、段階的な排出量の削減を継続するため、たとえば実施可能な限度において最良の対策等を講じることによる達成可能な目標を掲げ、これを達成できるよう対策を講じつつ、知見の充実や削減状況を踏まえつつ、適宜、目標の修正も含め順応的な管理を

行っていくことが考えられる。

また、②に関しては、政策レベルでは様々な化学物質の排出削減政策（規制的な削減、自主的な取り組みによる削減、経済的手法による削減等）を組み合わせた対策オプションを複数選定し、これらに基づく化学物質の削減シナリオによる効果の比較評価を行い適切な削減対策を講じていくことが考えられる。また、工場・事業場のレベルでは、採用する生産技術や排水・排ガス等の処理技術について複数の技術の組み合わせを仮定し、この技術を評価する手法等が考えられる。

さらに、③については、わが国では立証責任の移行まで進んでいる状況にないが、EUの「化学品の登録、評価、認可および制限に関する規制案」(REACH)では化学物質の安全性情報の収集を化学物質を生産する企業等に義務づける制度の導入が検討されている<sup>4)</sup>。わが国でも厚生労働省、経済産業省、環境省が既存化学物質の安全性情報の収集・発信に向けて「Japan チャレンジプログラム」を提案しており、企業と行政が共同で化学物質の毒性評価情報を収集する取り組み等が進められつつある<sup>5)</sup>。

②や③の考え方は、既に公共事業等を対象とした環境影響評価では導入されているが、化学物質の排出抑制を図るため、政策オプションを検討する際や通常の工場・事業場等の操業条件を検討する際にも今後応用することが可能である。国や地方公共団体において新たな化学物質規制等について検討する場合や工場・事業場において生産段階、使用段階、環境中への排出の段階等における管理を検討する際の基礎として本研究で検討した一連のモデルを参考として予測・評価を行うことができる。具体的には、新規化学物質等の長期的な生産量等についてシナリオを設定し、これに伴い沿岸域の底質環境および魚介類中の化学物質濃度の変化を予測することにより、生産量等のピークの時期と魚介類中の化学物質濃度のピークが発生する時期等についての情報を得ることが可能になる。このようなシナリオ分析を通じて、どのようなタイミングで生産量を削減する必要があるのか、また、生産量をどの程度に抑制する必要があるのか、といった環境管理上重要な判断を行う際の参考とすることが可能になる。

## 7.2 新規化学物質管理政策等への活用

化学物質の管理については、未然防止・予防的取り組みの観点から、排出規制、化学物質の使用・適正処理に関する規制、自主的な排出抑制対策などの様々な政策ツールを組み

合わせて適用していくことが有効である。ダイオキシン類、PCB については、既に排出規制や適正処理に関する規制などの枠組みが整備されているが、他の化学物質についても効果的な政策の組み合わせ等について検討していく必要がある。既にこのような取り組みが導入されてきている化学物質もある。たとえば、大気汚染関連の揮発性有機化学物質（VOC）対策は、光化学オキシダント対策として 2006 年 4 月より規制措置が導入されており、一部の施設が対象となっている。一方、規制対象外の施設について自主的な取り組みを実施することとされており、この取り組みによる効果を数年後に評価し、必要な場合、規制対象とすることも想定されている。この他、排出量に応じて賦課金を課するなどの経済的な手法や PRTR 法のように排出状況等を公表し、総量の削減を図るような枠組み的な手法等の様々な政策の組み合わせを検討し、効果的な政策を選択することが重要になる。複数の政策手法を組み合わせることで効果的な対策を講じていくためには、たとえば東京湾関連流域において複数の政策シナリオの組合せに基づき、シナリオ毎の削減排出量を想定し、本研究で開発したモデル等を活用することにより定量的に削減効果を比較評価することにより、最適な政策を選択することが可能になる。

一例として、ダイオキシン類に類似した臭素系難燃剤に関する管理を適正に行うための政策的な対応が求められている。たとえば、EU では電気電子機器類に含まれる特定有害化学物質の使用を制限することによって、環境破壊や健康に及ぼす影響を最小化することを意図した「電気電子機器に含まれる特定有害化学物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令」（「RoHs 指令」）が制定され、2006 年 7 月 1 日以降 EU 市場では水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ポリ臭化ビフェニール（PBB）、ポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE）を含む電気・電子機器類は実質的に販売できなくなっている。臭素化ダイオキシン類であり臭素系難燃剤である PBDE はわが国でも環境中の調査等が実施されてきており、今後の管理方法について検討が進められている。第 2 章でも述べたとおり、PBDE と関連のある臭素化ダイオキシンについては、排出量のピーク時期と底質中濃度ピークが発生する時期の間にタイムラグが認められる結果もあり<sup>9)</sup>、このような現象は本研究の第 4 章で示したモデルで表現することは可能である。また、本研究の成果に基づき、ダイオキシン類と同様な排出量の推定等を行うことも可能である。

### 7.3 工場・事業場の化学物質管理対策への活用

工場・事業場において化学物質の排出抑制対策を講じていくうえで最も安全な方策以外を選択する場合には、その選択の妥当性を示す「技術選択アセスメント」などの考え方も提唱されてきている<sup>2)</sup>。このような考え方はわが国では導入されていないが、残留性有機汚染物質（POPs）に関するストックホルム条約では、利用可能な最良の技術（BAT）および環境のための最良の慣行（BEP）を基礎として対策を講じることとされている。具体的には複数の対策を比較評価しつつベストな対策を選択することが想定される。このような検討においても企業等が対外的な説明責任を果たす際、環境への影響等を可能な限り最小限としていることを科学的に説明するため、本研究で開発したモデルを活用できる。

また、地方公共団体の環境部局では工場・事業場の排水等の水質について監視を行っているが、排水基準等の遵守について規制・指導を行う場合、排水基準等を超過している現場を発見できないケースもある。このような問題への対応として、たとえば排水口付近の底質についてコアサンプルを採取し、本研究で開発した底質中の化学物質の挙動を記述できるモデルにより、化学物質の排出量等を経年的に推定することができれば、化学物質等の排出状況を把握でき、発生源対策等を講じるうえで有力な根拠になるものと考えられる。具体的には、工場排水の近傍の底質において複数のコアサンプルを採取し、経年的な化学物質の過去の経年的な排出量を推定することなどに本研究を応用することができる。工場・事業場の規制・指導を行う際には、明確な根拠を示しつつ、発生源対策等を着実に実施する必要があることから、このような監視の手段として応用する方向で本研究を発展させることも可能である。また、工場・事業場が自らの環境管理の手段として活用することもできる。

昨今、工場・事業場の排水水質データの書き換え事件や大気汚染物質排出データの改ざん等の事件が複数発生していることから、厳格な環境管理を行うことが求められており、企業サイドとしても企業の社会的責任（CSR）や環境管理体制の構築、環境測定データの社内における確認体制の充実、環境測定データの公表や住民等に対する説明等が求められるようになってきている。一方、行政サイドも地方公共団体の環境審議会等の中に専門委員会等を設置し、必要な改善対策を技術面から検討しているケースがある。また、地方公共団体と企業の公害防止協定等をより有効なものとするため、住民等からの意見聴取プロセスを導入すること等が実施されてきている例がある。

今後、企業、行政、住民などの関係者が各々の立場から化学物質の削減を図るための取り組みを強化していくことが求められつつあり、このような中で行政や住民から企業に対して化学物質の排出量の削減対策等を働きかける場面が多くなるものと考えられる。この

ようなケースでは排出削減量の把握とともに、削減効果をより客観的に評価するため、底質のコアサンプルのデータ等をあわせてチェックすることが有効な手法になるものと考えられる。また、このようなデータを公表することにより、社会的な要請等も働き、着実に化学物質を削減できる可能性がある。

本研究で開発したモデルは、いくつかの前提をおいて推定しているものであることから、今後、発生源からの排出量、環境中の化学物質濃度、魚介類中の同濃度、人の化学物質の摂取量等をモニタリングしつつ、必要に応じ予測・評価手法等の見直しを行っていくプロセスが必要になる。このようなプロセスを通じて予測精度を向上し、化学物質の排出量と環境中の濃度・人の化学物質摂取量等の関係について理解が深まり、関係者間で化学物質対策の推進などを図るうえで合意形成も容易になるものとする。

#### 7.4 東アジア地域における化学物質管理への活用

化学物質の管理を行うためのコンパートメントモデルは、本研究で活用した流域レベル、日本全国等の国レベル、全球または半球等を対象としたグローバルなレベルのモデル等が開発されており、既に説明したとおりバルト海等の地域海では複数の国々が協力しつつモデルを構築し、これに基づく管理が実施されている。本研究のモデル等は東京湾関連流域への適用を図ったところであるが、今後、中国、韓国、ロシア等と共同で進めている北西太平洋地域海行動計画等の中で有害物質の排出状況等を適正に管理するためのモデルとして発展させることも可能である。このような複数国が対象となる化学物質等の管理を行う際は、排出インベントリー等の整備が基本になるが、現実的には東アジアの場合、各国の体制や制度等が異なることなどから、統一したインベントリー等を作成することが困難なケースが多い。特に過去からの経年的な排出量等を把握することは極めて難しく、底質コアサンプル中の化学物質データを基礎として推定することができる可能性もあり、国際間の科学的な議論のベースを提供できる。このような科学的な基礎により海洋汚染対策について共通の認識が醸成され、北西太平洋地域や東シナ海等の化学物質の管理をより発展できる可能性がある。

以上、本研究で得られたモデルの活用方策等について考察したが、第2章でも説明したとおり、他の水域においても底質コアサンプル中のダイオキシン類濃度のピークが発生す

る時期は、環境中への排出が想定される時期と比較してタイムラグが発生しているケースがあることから、このモデルを他の水域にも当てはめ、さらなる検証を行っていく必要がある。

さらに、今後は、陸上から海域に流入する河川等の中における化学物質の挙動や河川から海域に流入した後の海水中における拡散プロセス等を組み込むことにより、より精度の高い予測・評価を行うことなども検討課題である。

本研究の成果については、化学物質の管理政策や実務をサポートするうえでさらに改良が加えられ、モデル自体を順応的に向上させていくことが望まれるところである。

## 7.5 まとめ

本章では 本研究成果を踏まえて、今後の環境管理に活用していく際の方策等についてとりまとめた。今後の耐容一日摂取量（TDI）の見直しの検討や今後の継続的なダイオキシン類等の排出削減を図る場合、将来の不確実性を認識しつつ対応を図る必要がある。

この対応を図るうえで予防的な取り組み方法を念頭に置き、①対策を講じるうえで段階的な排出量の削減を図るための目標の設定、②政策レベルおよび工場・事業場等における実務レベルにおける排出削減に関する代替案の探索、③立証責任の移行等の基本的な考え方を基礎として検証していくことが求められる。このような検証の過程でダイオキシン類以外の新規化学物質等も含め適正な管理を実施するためには、科学的な基礎が必要となり、本研究で開発したモデル等を活用できる可能性を指摘した。

また、工場・事業場から排出される汚染物質について地方公共団体が監視等を行う場合や工場・事業場が自主管理を行う場合などに応用することを指摘した。

さらに、今後の新たな政策分野等への活用方策としては、北西太平洋地域海等とその流域において POPs 等の化学物質の管理を行う際に、本研究で開発したモデルを当該地域海に適用できるモデルとして発展させることにより国際的に協調した取り組みを行う際のベースを提供できることを指摘した。

今後、本研究で開発したモデルを他の水域等で検証を行うことや予測技術等を向上させることにより、より改善を図っていくことが望まれる。

## 参 考 文 献

- 1) UK Department of the Environment Transport and the Regions,Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data Task3-Environmental Fate and Transport,pp.15-16,1999.
- 2) 村山武彦,環境リスク管理における予防原則の考え方,予防時報 **211**,14-19,2002.
- 3) Tickner Joel,Raffensperger Carolyn and Myers Nancy,The Precautionary Principle in Action:A Handbook,23pp.,1998.
- 4) 環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会,環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会報告書,pp.3-12,2004.
- 5) 厚生労働省,経済産業省,環境省,既存化学物質の安全性情報の収集・発信に向けて -Japan チャレンジプログラムの提案-,13pp.,2005.
- 6) 崔宰源,藤巻奨,北村公義,橋本俊次,伊藤裕康,櫻井健郎,鈴木規之,長坂洋光,酒井伸一,森田昌敏,東京湾のコア試料における PBDD/F, PBDE 汚染の経年変化その 2-データの追加および DeBDE の分析結果,第12回環境化学討論会,386-387,2003.



## 第8章 結 論

日本におけるダイオキシン類の一日あたりの摂取量についてみると、魚介類経由摂取量が相対的に大きく、沿岸海域の中でも特に底質の環境を良好に保全する観点から、汚染の未然防止対策や底質の改善対策を講じることが重要である。

ダイオキシン類をはじめ化学物質対策を講じるうえでは、未然防止原則や予防原則を基礎とするとともに、管理手法としては複数の媒体の統合的な管理を実施していくことが求められている。

本研究では、底質コアサンプル中のダイオキシン類濃度を基礎として、環境中および底質中のダイオキシン類の挙動をモデル化した。このモデルにより過去から現在に至るまでのダイオキシン類の摂取量に関する経年変化を推定し、東京湾沿岸域の住民のダイオキシン類によるリスクの変遷を推定した。また、ダイオキシン類対策を講じることによる環境中へのダイオキシン類排出削減量を推定するとともに、この削減による将来的なダイオキシン類の一日あたりの摂取量の変化を推定した。

ダイオキシン類の一日あたりの許容摂取量は、わが国では現在 4pg-TEQ/(kg 体重・日)と設定されているが、WHO では一層のリスクの低減を図る観点から、究極的には、1pg-TEQ/(kg 体重・日)以下までに削減することとしている。また、厚生労働省も引き続きリスク低減の観点から摂取量を低減する必要があるとしている。

本研究では東京湾魚介類中に含まれるダイオキシン類の中でコプラナー PCB の割合が高いことを踏まえ、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」に基づきコプラナー PCB が含有される PCB の処理計画により環境中に放出される量が削減されることを仮定した。この仮定に基づき試算した結果、PCB 処理に関する目標年度である 2016 年までに東京湾関連流域においてダイオキシン類摂取量は 1pg-TEQ/(kg 体重・日)程度まで低減できる可能性があることが推定された。

本研究はダイオキシン類の削減対策の効果を長期的に定量的な評価を行うための基礎を確立するものであり、今後、新たな化学物質の管理や工場事業場から排出される化学物質の管理等に役立てることができるようさらに発展させていくべきとした。

以下、各章ごとの結論を示す。

序論では、本研究の背景および目的・概要等について説明した。今後の化学物質対策と

しては、①未然防止原則・予防原則に基づき、化学物質が環境中に排出され、その結果、被害の発生や環境浄化対策が必要になる前に対策を講じること、②大気や水質など複数の媒体に排出される化学物質を統合的に管理すること等を踏まえる必要があることを説明した。また、本研究の目的、概要等について説明した。

第1章では、わが国におけるダイオキシン類の大気、水質など環境濃度の現状、東京湾における底質濃度の経年変化、水平分布、魚介類・底生性サメ類中の濃度に関する既存の研究成果等についてとりまとめた。また、ダイオキシン類に関する環境基準の設定状況、ダイオキシン類対策として、「ダイオキシン類対策特別措置法」等に基づく排出規制、ダイオキシン類の削減目標、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」等に基づく PCB 排出抑制対策、底質の改善対策、国際的な取り組み等の現状についてとりまとめた。

第2章では、沿岸域におけるダイオキシン類の挙動をモデル化するにあたり、基礎とすべき既往研究について整理した。まず、底質コアサンプル中のダイオキシン類について測定した既往研究の中には、ピーク濃度の発生する時期が 1980 年代初めなどに確認されているものが複数あり、ダイオキシン類発生源からの排出量がピークとなったと想定される時期と比較して底質中のピーク濃度が発生する時期はタイムラグが発生する場合があることを説明した。

このタイムラグの発生原因の一つとして底質中の生物的擾乱等による影響があることが確認されており、この現象をモデル化した既存研究についてレビューを行った。これまで提案されたモデルは、①表層底質中の一定の厚さの中では完全混合を仮定するもの、②底質中の擾乱を渦拡散係数に類似する底質中拡散係数でモデル化するものに大きく分類される。また、②のモデルの解法としては、次のものが提案されている。

- ①底質鉛直方向の濃度分布が再現されるようキャリブレーションにより海水中を沈降する物質中に含まれる化学物質濃度を推定
- ②移流拡散方程式を級数展開による近似により底質鉛直方向の濃度分布を推定
- ③移流拡散方程式に入力した信号に対する出力を求め、この結果を基礎として入力と出力の関係を行列表示し、底質中の鉛直濃度分布と当該行列の逆行列を基礎として、水中を沈降する物質中の濃度を推定
- ④フーリエ変換・逆変換することにより推定

また、環境中における化学物質の挙動を表現できるコンパートメントモデルについてレビューを行った。このレビューにあたっては、化学物質の均衡・非均衡、定常・非定常、開いた系・閉じた系の分類基準により整理された Mackay による分類を基礎として整理した。

さらに、東京湾沿岸域住民のダイオキシン類摂取量変化を推定するため、ダイオキシン類の魚介類への蓄積傾向についてレビューを行った。この結果、ダイオキシン類の中では、特にコプラナー PCB が魚介類等に蓄積しやすく、このコプラナー PCB に着目した摂取量変化の推定が重要であることを明らかにした。

以上の他、ダイオキシン類の環境中における挙動をモデル化するうえで必要なダイオキシン類の分解に関する研究成果についてレビューを行った。この中で、特に底質中においては、ダイオキシン類が無機化され、無害になるまでの半減期等は、100 年以上の長期になることが予想され、ダイオキシン類の環境中におけるモデル化を行う際には、安全サイドの予測・評価を行う必要があることを明らかにした。

第3章では、底質表層の一定の厚さ（混合層厚さ 5 cm）は、生物的擾乱等により完全に混合していることを想定したモデルに基づき、海水中を沈降する物質中に含まれる  $\text{Cs}^{137}$  濃度の経年変化を推定し、これと大気降下物中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度の経年変化の実測値を比較し、モデルの妥当性を説明した。 $\text{Cs}^{137}$  については、米国・ロシア等の大気圏核実験による影響で大気降下物質中の濃度は、1960 年代初めにピーク濃度が発生しているが、底質コアサンプル中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度は St-B および St-D のいずれの地点も 1970 年代中葉に濃度のピークが発生しており、両者のピークの発生時期に関してタイムラグが存在している。底質コアサンプル中の  $\text{Cs}^{137}$  濃度を基礎として、同モデルにより推定した海水中を沈降する物質中に含まれる  $\text{Cs}^{137}$  濃度のピークは、いずれの地点についても 1960 年代初めとなっており、大気降下物中に含まれる  $\text{Cs}^{137}$  濃度のピークが発生する時期とほぼ同じになることが推定された。

第4章では、底質中の生物的擾乱等により、底質表層で混合が発生しているプロセスを、渦拡散に類似させた底質中の拡散現象としてモデル化するとともに、底質の堆積現象を移流プロセスとしたモデルを構築した。この底質鉛直方向の移流・拡散方程式を基礎としたモデルに基づき底質中の  $\text{Cs}^{137}$ 、 $\text{Pb}^{210}$ 、ダイオキシン、フラン、およびコプラナー PCB の濃度分布を再現した。なお、底質中鉛直方向の拡散プロセスについては、深度が大きくな

るにつれて拡散係数が指数関数的に減少することを仮定した。また、底質コアサンプル中のコプラナー PCB 濃度を基礎として、海水中を沈降する物質に含まれる濃度を推定するにあたり、インパクトマトリックスを活用して、各異性体毎に濃度を推定した。

同モデルにより  $\text{Cs}^{137}$ 、 $\text{Pb}^{210}$ 、ダイオキシン、フラン、およびコプラナー PCB 濃度について、St-B および St-D のいずれの地点においても底質コアサンプル中の鉛直方向の実測濃度分布を再現することが可能であった。また、海水中を沈降する物質中の濃度については、 $\text{Cs}^{137}$  は 1960 年代初めにピーク濃度が発生することが推定され、また、ダイオキシン、フラン、およびコプラナー PCB については 1970 年代初めにピーク濃度が発生することが推定された。これらの化学物質の環境中への排出量に関するピークの時期を比較的良好に説明できることが明らかになった。

さらに、インパクトマトリックスを活用した推定では、コプラナー PCB 濃度についてみると、1970 ～ 75 年に海水中を沈降した物質に含まれるものによる寄与は、1980 年代前半の年代の底質層に与える割合が最も大きくなっており、1990 年代の層には、その寄与がほとんど認められない結果となった。このため、海水中を沈降する物質による寄与は約 10 年後の年代の層に顕著に現れ、約 20 年後の年代の層ではその寄与がほとんどなくなることが明らかになった。

第 5 章では、底質コアサンプル分析結果に基づき、東京湾関連流域におけるコプラナー PCB の排出量について推定する手法の検討を試みた。

生物的擾乱等を考慮した底質中の化学物質の挙動を説明できるモデルと大気、水、底質等の複数媒体から構成されるコンパートメントモデルにより、東京湾関連流域で排出されたコプラナー PCB の環境中における挙動を明らかにした。推定された東京湾関連流域におけるコプラナー PCB の排出量の経年変化は、全国の PCB 需要量の経年変化と整合がとれていることが示された。

また、大気にすべて排出されるシナリオと淡水にすべて排出されるシナリオでは、いずれの場合も 1970 年代初めに排出量のピークがあったことが推定された。ただし、淡水に排出されるシナリオは、大気に排出されるシナリオと比較して排出量が小さくなることが推定された。

また、この推定総排出量は関東における推定出荷量の約 1 割強程度になると見込まれた。したがって、まだ約 9 割のコプラナー PCB が陸上に存在していることが予想され、今後とも環境中に継続して排出される可能性があるため、PCB 等の適正処理を計画的に進め

ていくことが重要であることが明らかになった。

第6章では、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理に関する特別措置法」に基づき削減されるコプラナー PCB 排出量に基づき、東京湾関連流域における人の一日あたりのダイオキシン類摂取量の変化を推定した。まず、コンパートメントモデルに基づき推定した底質濃度および生物相-底質濃縮係数（BSAF）に基づき東京湾魚介類中のコプラナー PCB 濃度の経年変化を推定した。次に、この魚介類中の濃度の経年変化、関東地域における魚介類からのダイオキシン類の摂取量等を基礎として関東地域におけるダイオキシン類摂取量の経年変化を推定した。さらに、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」、「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づくコプラナー PCB およびダイオキシン、フランの環境中への排出量削減シナリオを設定した。この削減シナリオに基づき、将来的な一日あたりのダイオキシン類摂取量の変化を推定した。この結果、「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」に基づき定められている PCB 処理に関する目標年度である 2016 年までには、同摂取量は約 1pg-TEQ/(kg 体重・日)まで低減する可能性があることが示唆された。

第7章では 本研究成果を踏まえて、今後の環境管理に活用していく際の方策等についてとりまとめた。今後、ダイオキシン類の耐容一日摂取量（TDI）の見直しを検討する場合や今後の継続的なダイオキシン類等の削減を図る場合、将来の不確実性を認識しつつ対応を図る必要がある。

この対応を図るうえで予防的な取り組み方法を念頭におき対応を図る必要があり、このためには科学的な基礎が必要となり、本研究で開発したモデル等を活用できる可能性を指摘した。

本研究で開発したモデルに関する今後の新たな政策分野等への活用方策として次の点を指摘した。

- ①新たな化学物質について流域単位等で管理するための最適な政策の選択が可能になる。
- ②工場・事業場から排出される汚染物質について地方公共団体が監視等を行う場合や工場・事業場が自主管理を行う場合などに応用できる。
- ③北西太平洋地域海等とその流域において POPs 等の化学物質の管理を行う際に、本研究で開発したモデルを当該地域海に適用できるモデルとして発展させることにより国際的に協調した取り組みを行う際のベースを提供できる。

今後、本研究で開発したモデルを他の水域等で検証を行うことや予測技術等を向上させることにより、より改善を図っていくことが望まれる。

附録1 予防原則に関する国際的な動向（「環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会,環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会報告書,pp.3-12,2004.」より抜粋）(序論関連)

環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会がとりまとめた「環境政策における予防的方策・予防原則のあり方に関する研究会報告書」の中では、政府レベルで「予防」についての考え方を整理した文書として、EC のコミュニケーション（および、これに関する CODEX における EC と米国のやり取りを含む。）および英国とカナダの予防に関する文書を取り上げ、予防に関する国際的な議論の動向を整理している。同報告書によれば、EC は、CODEX における米国の質問に答えて、種差や個人差に関する不確実係数などを用いる手法は科学的なリスク評価の一部としての「慎重な」アプローチであって、このような「慎重な」アプローチも含めた科学的なリスク評価を行っても、なお科学的には十分な確実性を持った判断ができない場合に、「リスク管理」の問題としてどう対処するかという考え方が「予防」であるとしている。

1) 「予防」の考え方が適用される場合

EC は、「科学的証拠が不十分であったり、決定的でなかったり、又は不確実である場合で、環境や人、動物又は植物の健康に与えるであろう潜在的に危険な影響が選択された保護の水準と合致しないような可能性があるとの関心に合理的な理由があることを、暫定的な客観的科学的評価が示している場合」について予防原則を適用するとしている。これは、英国およびカナダの文書においても基本的に同様である。なお、カナダの文書では、適用を特徴づける要件として、①決定の必要性、②深刻なあるいは不可逆な被害のおそれ、③十分な科学的知見の欠如をあげている。

2) 2つの局面：行動するか否かの判断と対策内容の決定

一般的には、「予防」の考え方に基づき行動するかどうか（「予防」の考え方を適用するか否か）の判断と、その場合の対策内容の決定の2つの局面に分けて検討されている。

3) 行動するかどうかの判断

行動するかどうかの判断については、いずれの文書も、科学的知見を基礎とすべきであることを前提としている。また、意思決定に当たっては、社会が選択する保護レベルを前提として、その実現のために予防措置が必要か否かという観点から判断がなされることとなる。このような判断は、「科学的には十分に分からない」ことを前提とするものであり、

社会的・政治的なものである。

#### 4) 措置内容の決定

「予防」の考え方に基づく措置の内容について、EC および英国の文書がまず記述しているのは、対策内容の幅広さである。予防の考え方に基づく措置は、禁止や規制に限られず、たとえば、研究計画の推進、市民への情報提供なども含まれる。また、いずれの文書も、対策の内容について以下のような原則の必要性を指摘している。

- ①比例原則：措置は、望まれる保護水準と均衡したものでなければならず、ゼロリスクを目指すものであってはならない。
- ②無差別原則：恣意的な扱いを避ける観点から、同様な状況は、客観的根拠がない限り異なるように扱われてはならない。
- ③一貫性：措置は、同様な状況において、又は同様のアプローチを用いて既に取りられている措置と一貫しているべきである。
- ④費用効果分析：行動および行動しないことの効果と費用について検討することが必要である。
- ⑤見直し：「予防」の考え方に基づく措置は、科学的不確実性を前提とした暫定的なものであるため、必要に応じて再検討され、見直されなければならない。また、このためにも、技術の進歩やリスクに関する知見の充実など科学的確実性を高めるための措置が必要である。
- ⑥国際貿易への影響回避：「予防」の考え方は、偽装した保護主義の根拠として機能する可能性があるが、このような状況を避けるため、たとえば、複数の選択肢がある場合には最も貿易制限的でない手法を適用すべきである。

#### 5) 透明性、説明責任および公衆関与

いずれの文書も、「予防」の考え方に基づき行動するか否か、および行動する場合の措置内容の決定は、「科学的には十分に分からない」ことを前提とするものであり、社会的・政治的なものであるため、科学的確実性が高い状況に比べて、より高い透明性、説明責任および利害ないし関心を有する者の幅広い関与（公衆関与）が必要となるとしている。

#### 6) 立証責任の転換

「予防」の考え方が適用されると、措置の必要性に関する立証責任が、規制等の対策を行う者からリスクを作り出す者に転換するという考え方がある。EC、英国およびカナダの文書においては、一般的には、このような考え方を採用しつつも、具体的に、いつ、ど



の程度立証責任が転換されるかという問題についてはケースバイケースで判断すべきであるとしている。また、その判断に当たっては、誰が責任や権限を有するのか、誰がタイムリーに情報を提供できるかといった視点から判断されるべきものとしている。また、いずれにしても「影響がないと証明すること」は不可能であるため、立証責任が転換される場合にも、その内容は、可能な範囲で科学的な情報を提供する責任となると考えられる。

#### 7) 国際的に考えが異なる要素

以上見てきたように、「予防」に関する国際的な議論には共通する要素も多いが、必ずしも国際的に考え方が一致していない要素も存在する。たとえば、国際慣習法としての位置付けについては、EC は、予防原則は国際法の一般原則の一つとなったとしているが、カナダは、予防的取り組み方法・予防原則が国際慣習法におけるルールになっているとは考えていないとしている。また、EC、英国およびカナダの文書の内容に加えて、米国政府の考え方も考慮すると、考え方の異なる要素の範囲は更に広がる。たとえば、「予防」に関する分野横断的な統ルール作成については、EC や英国、カナダは原則およびガイドラインの提示という形でルール化に向けた作業を行っているが、米国は、「予防」の考え方の適用は、あくまでケースバイケースであり普遍的な原則はないと考えている。また、「予防」の考え方の前提となる保護水準のレベルについても、EU は、マーストリヒト条約および欧州憲法案の中で、環境保護については、EU は高度の保護水準を目指すと規定しており、この規定に基づいて国際的に合意された基準以上の保護のための予防措置が講じられ、それが貿易制限につながるような場合には米国等が反発することが考えられる。

#### 8) 「予防的取組方法」と「予防原則」

国際的な合意文書において、「予防的取組方法」という用語を用いるか、あるいは「予防原則」という用語を用いるべきかという問題について政府間で激しい議論が行われている。しかし、予防原則の定義が明らかになっていないこともあって、用語の問題についての整理は進んでいない状況にある。たとえば、カナダ政府は、リオ宣言の定義を引用しつつ予防的取組方法と予防原則を同義として使用しており、今後も、用語を統一するというよりは、むしろ、「予防」の考え方の具体的な適用方法についての議論が深まっていくことが予想される。

附録2 東京湾CODに係る環境基準類型(第1章関連)

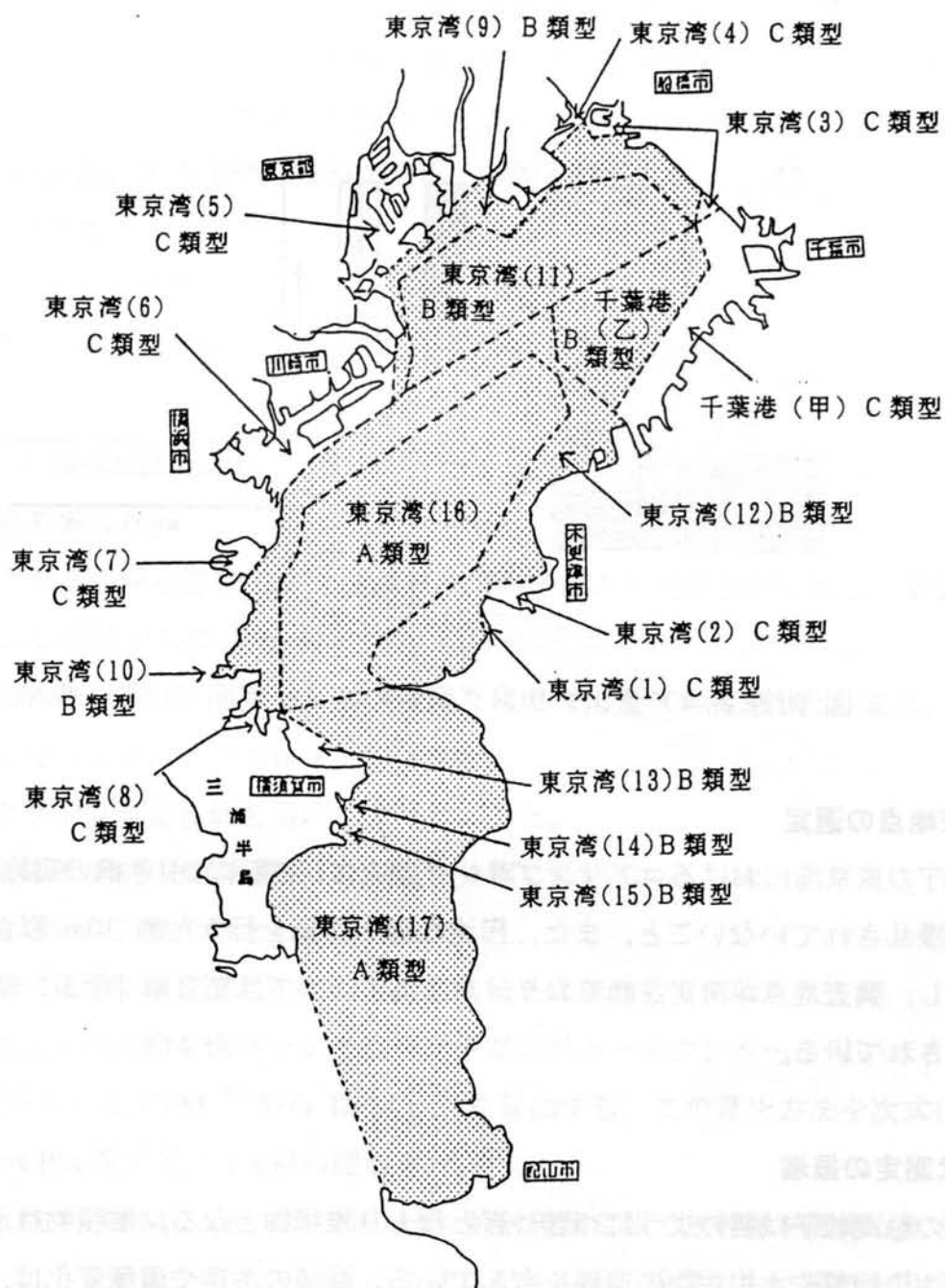


図 附録1 東京湾 COD に係る環境基準類型 (出典：環境省資料)

附録3 コアサンプリング調査について(「環境庁,平成10年度ダイオキシン類コアサンプリング調査(年代別ダイオキシン類測定)結果について,117pp.,1999.」より抜粋。)(第3章関連)

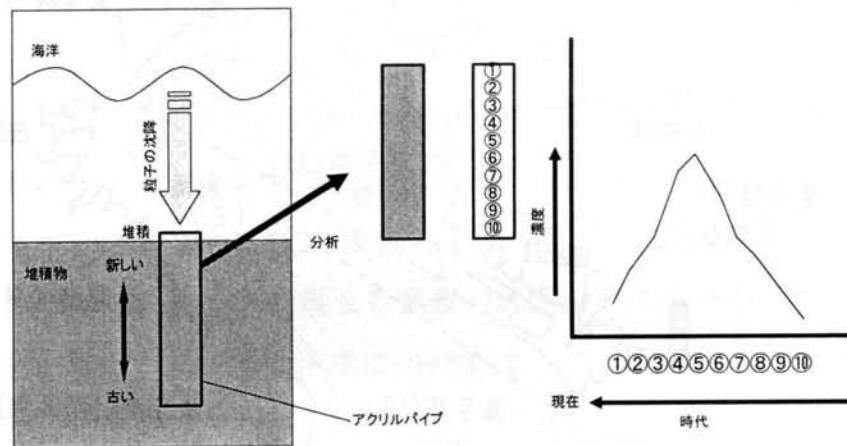


図 附録2 コアサンプリング調査のイメージ図 (出典：環境庁資料)

## 1. 調査地点の選定

環境庁の東京湾におけるコアサンプリング調査は, 浚渫や底引き網の実施状況を調査し, 底質が擾乱されていないこと, また, 円滑な潜水作業を行うため 30m 以浅であること等を考慮し, 調査地点が決定されており, 東京湾については第3章 図 3-1 のとおり 2 地点が選定されている。

## 2. 年代測定の原理

水中の懸濁粒子は雪のようにつぎつぎと積もり堆積物となる。堆積物は沿岸海域に導入された汚染物質や水中生物の遺骸を含んでいる。海域の汚染や環境変化は, 時代的に順序よく堆積物に保持されている。このような堆積物に年代を当てはめることができれば, 海域汚染や底質環境変化の歴史を明らかにできる。この際, 堆積速度の測定は海域での物質収支を行う上で不可欠である。

### 3. 年代測定の方法

#### 3.1 鉛210法

地核中に含まれるウラン 238 から放射壊変で生成されるラドン 222 は、気体であるため大気中に逃散する。大気中のラドンの大部分は壊変して鉛 210 となり、エアロゾルとして降水に取り込まれて、再び地表に戻ってくる。降水となり湖水や海水に導入された鉛は、水中のラジウム 226 から生成してくる鉛とともに水中の懸濁粒子に吸着され、水底につぎつぎに積もっていく。鉛 210 および堆積粒子の底泥表面への沈着速度が一定で、かつ堆積後再移動しなければ、その底泥が表面にあった時期を鉛 210 の濃度を測定することにより求めることができる。

#### 3.2 試料の調整および測定方法

底泥試料の調整は以下の手順で行った。

- (1) 内径 10cm もしくは 20cm のアクリルパイプをもちいて、ダイバーにより底泥を採取し、実験室に持ち帰った。
- (2) スクリュージャッキを用いてアクリルパイプの下部より底泥を押し出し、底質を 1cm もしくは 2cm 間隔で採取した。
- (3) サンプルの一部を用いて含水率、湿潤密度、密度（比重）を測定した。また、上記の測定項目で使った以外の底質を乾燥させた。
- (4) 乾燥させたサンプルを乳鉢を用いてすりつぶした。
- (5) すりつぶしたサンプルを適量取り有機物を分解した。
- (6) 白金電極を用い、二酸化鉛として鉛を抽出した。
- (7) 抽出した鉛に硫酸を適量加え硫酸鉛とし、ろ紙上に硫酸鉛を回収した。
- (8) ろ紙上に回収された鉛を低バックグラウンドガスフローカウンターを用いて  $\beta$  線を測定した。（得られた CPM <sup>注1</sup> から DPM/g <sup>注2</sup> を算出する。この算出方法を次式に示す。

$$\text{DPM/g} = \text{CPM} / \text{採泥量} \times 1.8 / \text{鉛の回収率}$$

注 1 : CPM(count per minute), 放射線測定器で放射線を測定したときの毎分当たりの計数値につける記号。同じ線源でも、線源と測定器の距離、測定器の種類や性能により異なる。

注 2 : DPM(disintegration per minute), 毎分当たり放射性物質が壊変する絶対的な計数値につける記号。CPM 値を放射線測定器の性能や測定試料の幾何学的条件で決まる測定器の計数効率を掛けて得られる値。

(9) 各層の DPM/g ( $\text{Pb}^{210}$  濃度) の値と含水率を縦軸に、積算重量深度<sup>注3</sup>を縦軸にとりグラフ化し、そのグラフから含水率が落ち着き、 $\text{Pb}^{210}$  が一定になる値（水中のラジウム 226 から生成してくる鉛 210）を求めた。

注3：積算重量深度 ( $\text{g/cm}^2$ ) = (1 - 間隙率) × 泥の密度 × 深さ (cm)

(10) 各層の DPM/g ( $\text{Pb}^{210}$  濃度) の値からこの一定値になった  $\text{Pb}^{210}$  濃度を差し引き、過剰  $\text{Pb}^{210}$  を求めた。

(11) 片対数紙上に積算重量深度に対し過剰  $\text{Pb}^{210}$  をプロットし、この直線の傾きより平均重量堆積速度を求め、積算重量深度をこの堆積速度で除することにより堆積年数を求めた。

附録4 St-B地点およびSt-D地点のコアサンプル分析結果(第3章および第4章関連)

表 附録1 St-B 地点のコアサンプル分析結果

	過剰Pb <sup>210</sup> (DPM/g)	Cs <sup>137</sup> (nBq/g)	PCDD (pg/g)	PCDF (pg/g)	Co-PCB (pg/g)
深度(cm)					
1	3.45	4.12	9800	2300	6800
3	3.17	4.29	11000	2500	7000
5		4.15	7900	1700	6700
7		4.82	14000	2900	9100
9		3.77	9600	2000	8800
11	2.05	4.45	20000	3300	25000
13		3.86	25000	4200	18000
15	1.68	5.46	35000	6400	23000
17		6.31	23000	4000	15000
19	1.06	5.51	9100	1800	7800
21	0.86	5.83			
23	0.97	3.98	2400	670	1600
25		3.62			
27	1.04	2.87	2700	880	2200
29	0.65	3.15			
31	0.59	2.07	750	280	460
33					
35	0.62	1.34	440	190	390

表 附録2 St-D 地点のコアサンプル分析結果

	過剰Pb <sup>210</sup> (DPM/g)	Cs <sup>137</sup> (nBq/g)	PCDD (pg/g)	PCDF (pg/g)	Co-PCB (pg/g)
深度(cm)					
1	3.52	6.01	14000	3100	5900
3	3.72	5.43	15000	2600	7900
5		4.9	22000	3700	11000
7		5.45	24000	3700	9700
9		4.52	23000	3600	12000
11	2.42	4.68	21000	3800	14000
13		5.06	24000	4000	14000
15	2.41	4.9	37000	5500	16000
17		5.31	44000	7700	21000
19		5.44	63000	9900	26000
21	1.9	5.35	35000	9300	24000
23	1.95	5.7	34000	6800	19000
25		7.14	25000	4200	15000
27	1.42	6.25	14000	2600	11000
29		6.34	9800	1900	8500
31	1.22	5.37	6000	1400	5600
33		5.22	4500	1100	4300
35	1.16	4.26	3200	930	3200
37		3.49	2300	740	2400

附録5 St-B地点における堆積速度の計算（第3章関連）

表 附録 3 St-B 地点におけるコアサンプル基礎データ

深さ (cm)	年代	積算重量深 度 (g/cm <sup>2</sup> )	過剰Pb <sup>210</sup> 濃度 (DPM/g)	間隙率(%)	泥の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均堆積速度 ( $\omega=0.198$ の場 合) (cm/年)
1	1998	0.20	3.45	91.5	2.405	0.969
3	1997	0.65	3.17	89.7	2.381	0.807
5	1995	1.17	3.23	88.8	2.398	0.737
7	1993	1.73		88.0	2.396	0.689
9	1990	2.34		86.6	2.410	0.613
11	1988	3.02	2.05	85.1	2.417	0.550
13	1985	3.75		84.9	2.435	0.539
15	1982	4.50	1.68	83.8	2.376	0.514
17	1979	5.29		83.0	2.387	0.488
19	1976	6.11	1.06	82.9	2.419	0.479
21	1973	6.97	0.86	81.9	2.439	0.449
23	1970	7.80	0.97	83.8	2.400	0.509
25	1967	8.61		82.6	2.428	0.469
27	1963	9.49	1.04	81.3	2.435	0.435
29	1960	10.40	0.65	81.4	2.448	0.435
31	1956	11.31	0.59	81.4	2.469	0.431
33	1953	12.22		81.9	2.455	0.446
35	1950	13.10	0.62	82.3	2.452	0.456
37	1946	13.98		81.9	2.461	0.445

### ○計算過程

平均重量堆積速度を算定するために使用した相関式は図 3-2 の中に示す。

グラフの傾き（ $r=-6.3592$ ）を基礎として平均重量堆積速度（ $\omega$ ）を算出すると次のとおりとなる。

$$\begin{aligned}\omega &= r \times \lambda \quad (\lambda=0.0312) \\ &= 6.3592 \times 0.0312 = 0.198 (\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{年}))\end{aligned}$$

また、平均重量堆積速度を基礎として、間隙率および泥の密度を使用して求めた各層毎の平均堆積速度を表 附録 3 最右欄に示す。さらに、各層毎の平均堆積速度をグラフ化したものを図 附録 3 に示す。このグラフより 1963 年以前の速度はほぼ一定の値に収束していると解釈できる。平均堆積速度の計算方法として、次の 2 つの推定方法がある。

- ①最も古い 1946 年の値を使用する : 0.445cm/年  
 ② 1946 ～ 1963 年の値の平均を使用する : 0.441cm/年

いずれの値を使用してもほぼ 0.4cm/年程度となるが，本研究では②を採用した。

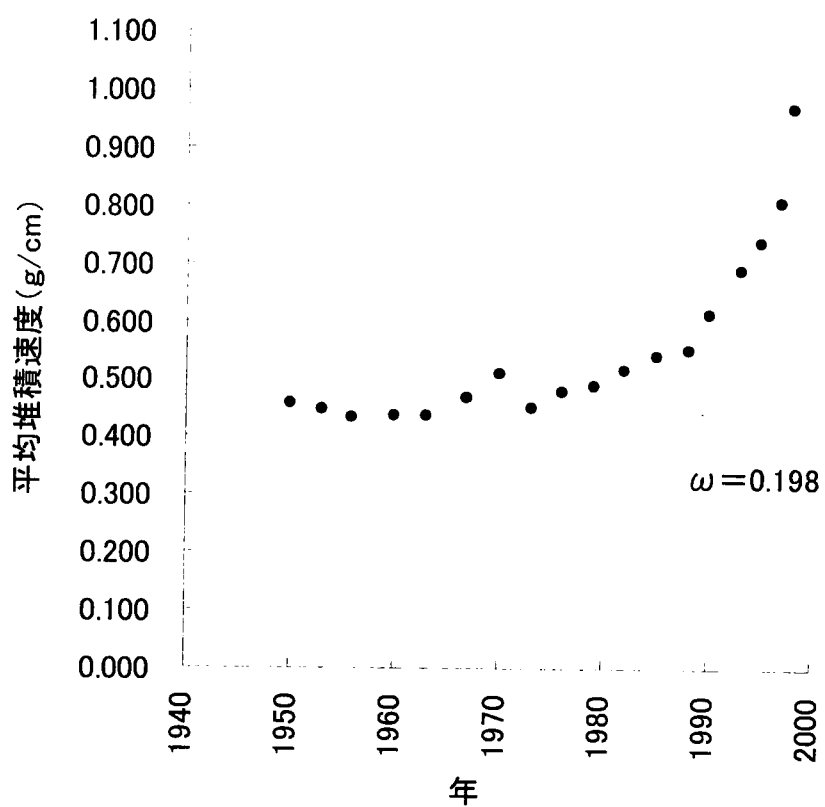


図 附録 3 平均堆積速度の経年変化



附録6 St-D地点における堆積速度の計算（第3章関連）

表 附録4 St-D 地点におけるコアサンプル基礎データ

深さ (cm)	年代	積算重量深 度 (g/cm <sup>2</sup> )	過剰Pb <sup>210</sup> 濃 度 (DPM/g)	間隙率(%)	泥の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均堆積速 度 (ω=0.255 の場合) (cm/年)
1	1998	0.18	3.52	92.7	2.466	1.417
3	1997	0.60	3.72	90.4	2.477	1.072
5	1995	1.10		89.4	2.476	0.972
7	1993	1.62		89.4	2.489	0.967
9	1991	2.13		90.0	2.412	1.057
11	1989	2.61	2.42	90.1	2.444	1.054
13	1987	3.09		90.3	2.443	1.076
15	1985	3.57	2.41	89.9	2.404	1.050
17	1983	4.05		90.4	2.470	1.075
19	1981	4.53		90.0	2.442	1.044
21	1979	5.04	1.90	89.3	2.427	0.982
23	1977	5.58	1.95	88.2	2.443	0.885
25	1975	6.17		87.9	2.465	0.855
27	1973	6.76	1.42	88.3	2.464	0.885
29	1971	7.34		88.3	2.459	0.886
31	1968	7.92	1.22	88.2	2.474	0.873
33	1966	8.50		88.2	2.488	0.869
35	1964	9.09	1.16	88.0	2.463	0.863
37	1961	9.68		88.0	2.434	0.873
39	1959	10.28	1.17	87.7	2.513	0.825
41	1957	10.90	1.11	87.5	2.509	0.813
43	1954	11.56		86.2	2.509	0.736
45	1951	12.26	0.83	85.8	2.508	0.716
47	1949	12.98		85.7	2.542	0.702
49	1946	13.68		86.6	2.504	0.760

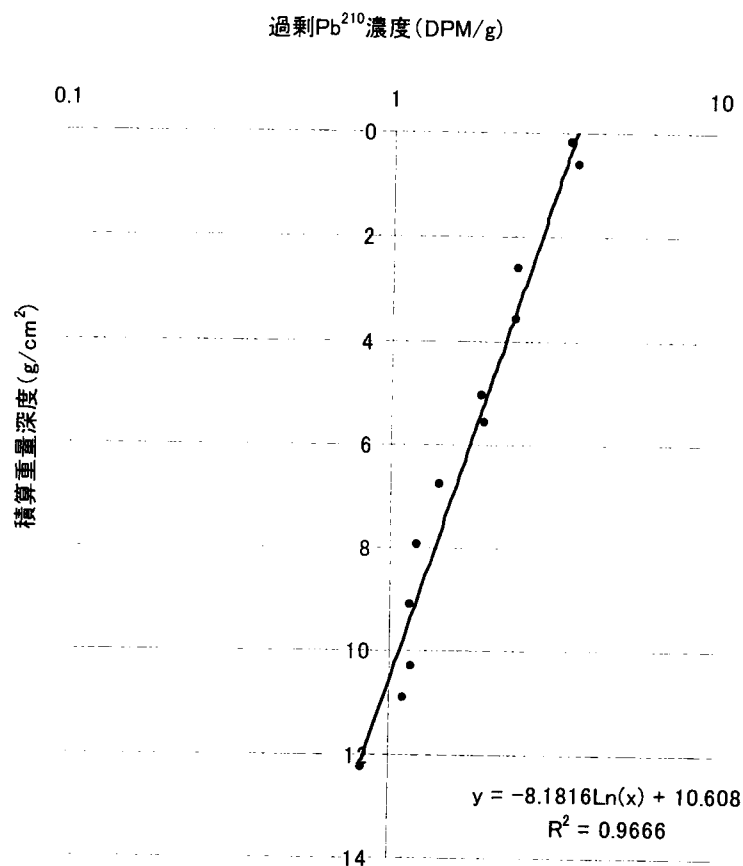


図 附録 4 過剰 Pb<sup>210</sup> 濃度と積算重量深度 (St-D 地点)

## ○計算過程

平均重量堆積速度を算定するために使用した過剰Pb<sup>210</sup> 濃度と積算重量深度の関係を図 附録 4 に示す。グラフの傾き ( $r = -8.1816$ ) を基礎として平均重量堆積速度 ( $\omega$ ) を算出すると次のとおりとなる。このグラフの傾き ( $r = -8.1816$ ) から平均重量堆積速度 ( $\omega$ ) を求める。

$$\begin{aligned}\omega &= r \times \lambda \quad (\lambda = 0.0312) \\ &= 8.1816 \times 0.0312 = 0.255 \text{ (g/(cm}^2 \cdot \text{年))}\end{aligned}$$

この値は、St-B 地点の値よりも大きいですが、St-D 地点は、多摩川の河口近くの地点であ

り，St-B 地点よりも堆積量が多いことによるものと推測される。

また，平均重量堆積速度を基礎として，間隙率および泥の密度を使用して求めた各層毎の平均堆積速度（cm/年）を表 附録 4 の最右欄に示す。さらに各層毎の平均堆積速度をグラフ化したものを図 附録 5 に示す。

平均堆積速度がほぼ一定の値となっていると見なされる 1946 ～ 1954 年のデータの平均値を計算すると， $W_{\infty} = 0.729$ （cm/年）となる。

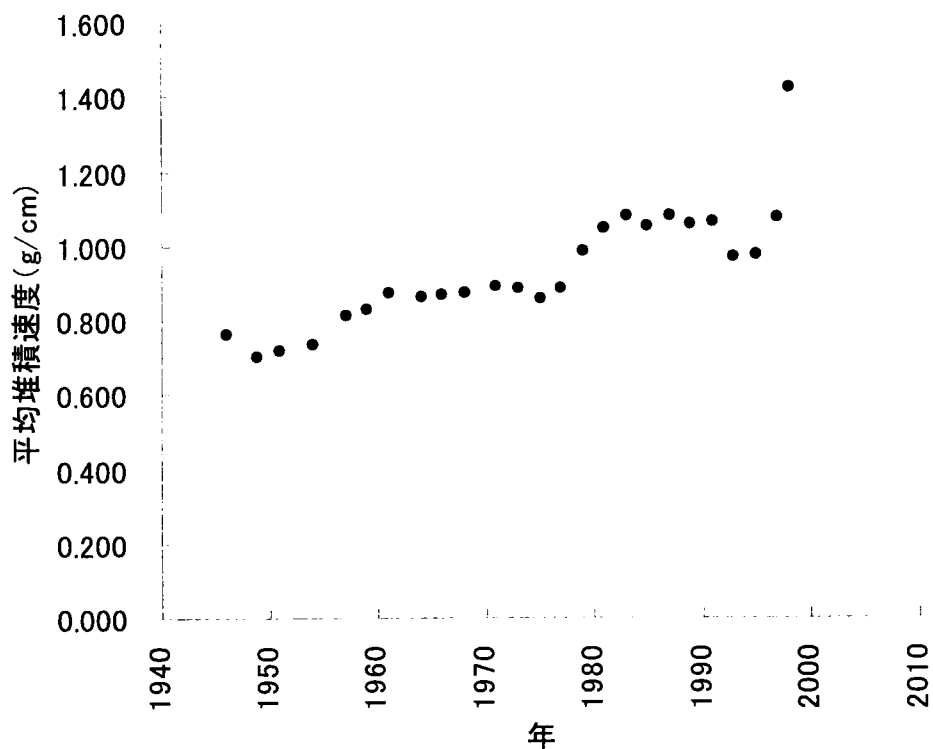


図 附録 5 平均堆積速度の経年変化

附録7 St-B地点におけるCs<sup>137</sup>濃度およびPb<sup>210</sup>濃度の再現状況(第4章関連)

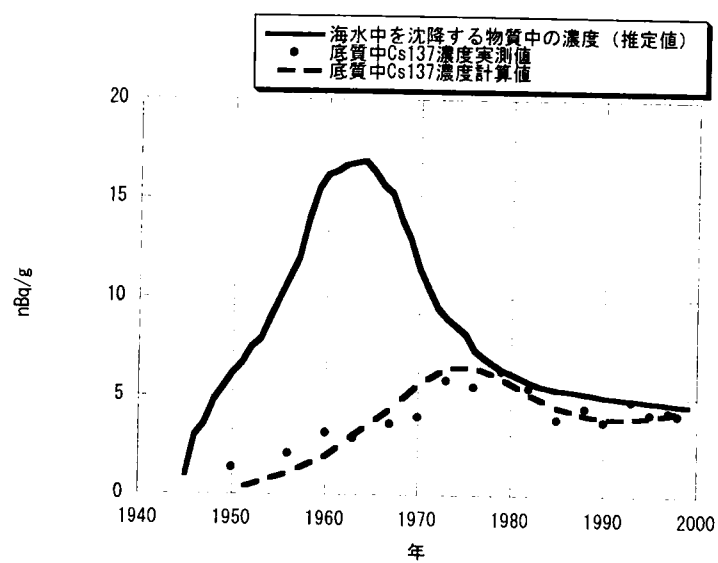


図 附録 6 St-B 地点における Cs<sup>137</sup>濃度の再現状況

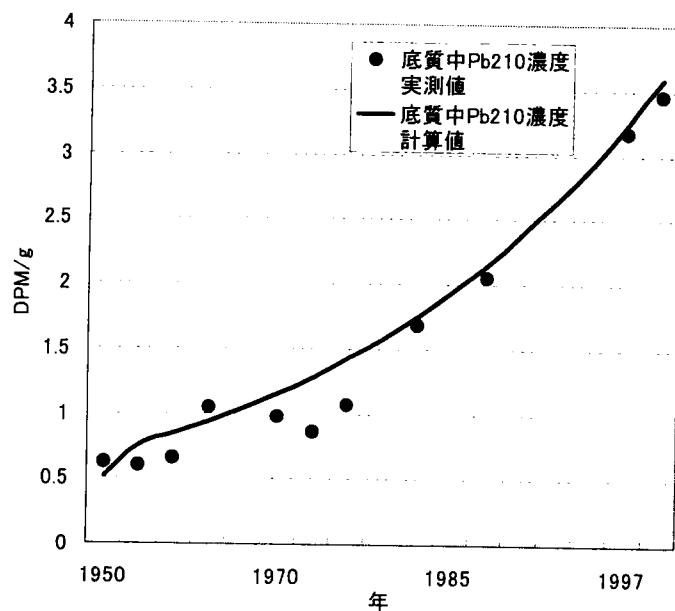


図 附録 7 St-B 地点における Pb<sup>210</sup>濃度の再現状況

## 附録8 コンパートメントモデルのパラメーター(第5章関連)

「Wania F.,Persson J.,Di Guardo A. and McLachlan M.A.,Fugacity-Based Multi-Compartmental Mass Balance Model of the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Coastal Zone,26pp.,WECC Report,2000.」に示される CoZMo-POP モデルで定義されている各種パラメーターについて、本研究で採用した値等を表 附録5～表 附録10に示す。

表 附録5 環境に関するパラメーター

		流域	沿岸部
A <sub>T,C</sub>	流域面積 km <sup>2</sup>	<u>7550</u>	<u>960</u>
U <sub>3T/C</sub>	雨量 cm/年	<u>155</u>	<u>156</u>
WS <sub>T/C</sub>	風速 m/s	5	6
F <sub>rtARW</sub>	淡水面積の流域面積に占める比率	0.05	0.05
f <sub>rtARB</sub>	森林面積の陸域面積に占める比率	<u>0.23</u>	<u>0.23</u>

(注)下線のパラメーターの値は、東京湾特有のものであり、その他はデフォルト値を採用している。

表 附録6 大気に関するパラメーター

VF <sub>SA</sub>	エアロゾルの体積比 m <sup>3</sup> solids /m <sup>3</sup> air	1 × 10 <sup>-11</sup>
h <sub>A</sub>	平均大気の高さ km	2
T <sub>A</sub>	大気中の滞留時間 時間	48
Q	粒子状物質の除去率	68000
Fac <sub>Stability</sub>	夏時に対する冬時の大気安定度の比	3
M <sub>Q</sub> / N <sub>Q</sub>	K <sub>QA</sub> = M <sub>Q</sub> · K <sub>OA</sub> <sup>NQ</sup> 式の回帰係数	3.5 / 1

(注)パラメーターの値はデフォルト値を採用している。

表 附録 7 土壌に関するパラメーター

		森林	その他
$h_{B/E}$	平均土壌深さ m	0.1	0.2
$VF_{AB/E}$	空気の土壌中の体積比	0.25	0.25
$VF_{WB/E}$	水の土壌中の体積比	0.25	0.25
$VF_{SB/E}$	表面流出水中の浮遊物の体積比	0.0001	0.0005
$OC_{B/E}$	土壌固形物中の有機炭素の体積比	0.02	0.02
$frU_{B/E}$	土壌からの蒸発による損出	0.25	0.001
$U_{7B/E}$	土壌上空の大気境界層を通じた物質移動係数 m/時間	0.416	2.08
$k_{SminB/E}$	土壌中の最小物質移動係数 m/年	0.005	0.01
$V_{B/ED-P}$	粒子状物質の最大乾性沈着量 m/時間	0.206	1.03
$M_{POC}$	$K_{POC} = M_{POC} \cdot K_{OW}$ に対する回帰パラメーター	0.41	0.41

(注)パラメーターの値はデフォルト値を採用している。

表 附録 8 水に関するパラメーター

		淡水	沿岸
$h_{w/c}$	平均水深 m	2	<u>15.6</u>
$h_{s/L}$	底質表層厚さ m	0.05	0.05
$frU_{w/c}$	水コンパートメントからの蒸発による損出 (入力に対する比)	0.20	1.00(*)
$C_{pocW/C}$	水中の POC 濃度 mg/L	3	3
$OC_{s/L}$	底質中の有機炭素の体積比	0.03	0.03
$BP_{w/c}$	基礎生産量 $g\ C/(m^2 \cdot 年)$	153	<u>1860</u>
$facO_{w/Cmiw}$	水中カラムにおける鉱物化強度	0.85	0.8
$facO_{w/Cres}$	再飛散強度	0.75	0.5
$facO_{w/Cmis}$	底質表層における鉱物化強度	0.75	0.75
$VF_{ss/L}$	底質表層中の固形分の体積比	0.30	0.30
$B_{bioS/L}$	生物的擾乱等に拡散係数 $m^2/h$	$10^{-10}$	<u><math>1.14 \times 10^{-9}</math></u>
$frcAR_{s/L}$	底質集中係数	1.00	0.33
$VW/CD-P$	水中への乾性沈着速度 m/h	1.03	1.03
$M_{POC}$	$K_{POC} = M_{POC} \cdot K_{OW}$ に対する回帰パラメーター	0.41	0.41

(注) 1. 下線のパラメーターの値は、東京湾特有のものであり、その他はデフォルト値を採用している。

2. \*は、外海との実質的な水の交換はない

表 附録9 森林キャノピーに関するパラメーター

$\Phi_{con}$	針葉樹林の構成割合比	<u>0.06</u>	
$frU_F$	森林からの蒸発による損出 (入力に対する比)	0.35	
$V_{FD-P}$	森林キャノピーへの粒子状物質 の最大乾性沈着速度 m/h	針葉樹 0.7+2.7(*)	落葉樹 0.7+26.3(*)
$V_{FD-G}$	森林キャノピーへのガスの 最大乾性沈着速度 m/h	42.1(*)	130(*)
$sV_{Fcon/dec}$	キャノピーの体積・面積比 $m^3/m^2$	0.0124	0.0124(*)
$M_F / N_F$	$K_{FA} = M_F \cdot K_{OA}^{NF}$ に対する回帰パラメーター	38 / 0.69	14 / 0.76
$frcLeaf$	冬期間に樹木上に構成されるキャノピーの割合 %	10	10
$t_{Needle}$	平均的な針葉の存在する時間 年	5	5

(注) 1. 下線のパラメーターの値は、東京湾特有のものであり、その他はデフォルト値を採用している。

2. \*は、夏期平均。



表 附録 10 予測対象とする Co-PCB の物理化学特性

		PCB#77*	PCB#105	PCB#118
分配係数	LogK <sub>ow</sub>	5.84	6.65	6.74
	LogK <sub>aw</sub>	-1.88	2.39	-2.29
	LogK <sub>oa</sub>	7.72	9.04	9.03
相転移の熱量 (J/mol)	dH <sub>ow</sub>	-24000	-27000	-27000
	dH <sub>aw</sub>	64700	67200	67200
	dH <sub>oa</sub>	-88700	4200	-94200
半減期 (時間) (25 °C)	森林キャ ノピー	10000	17000	31000
	土壌	17000	31000	100000
	水	10000	17000	31000
	底質**	1752000	1752000	1752000
OH ラジカルとの 反応率 (cm <sup>3</sup> /(molecules・ sec))		5.9×10 <sup>-13</sup>	3.0×10 <sup>-13</sup>	3.0×10 <sup>-13</sup>
活性化エネルギー (J/mol)	大気	30000	30000	30000
	森林キャ ノピー	30000	30000	30000
	土壌	30000	30000	30000
	水	30000	30000	30000
	底質	30000	30000	30000

\* 分子量が類似の PCB#52 のデータを採用した。

\*\* 分解しないことを前提として便宜的に半減期 200 年で設定

附録9 PCB#105 およびPCB#77 の大気環境への排出量の推定値等(第5章関連)

① PCB#105 に関する大気環境への排出量の推定

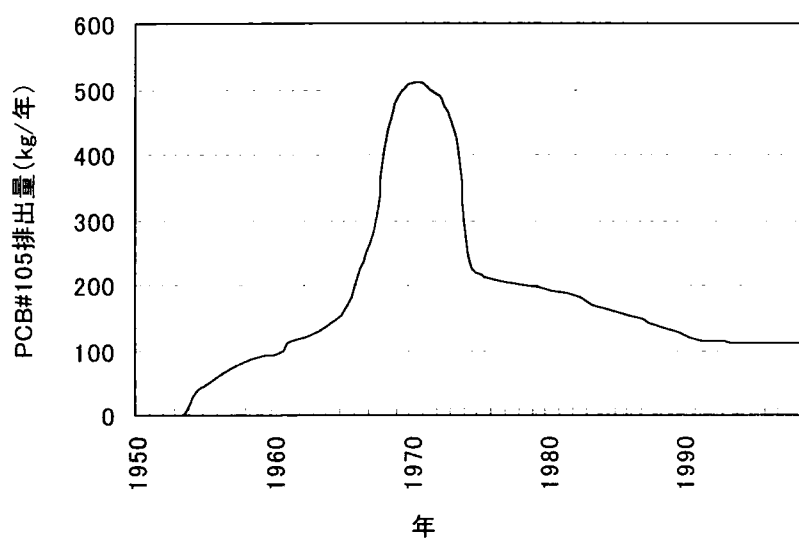


図 附録 8 大気環境への排出量推定値

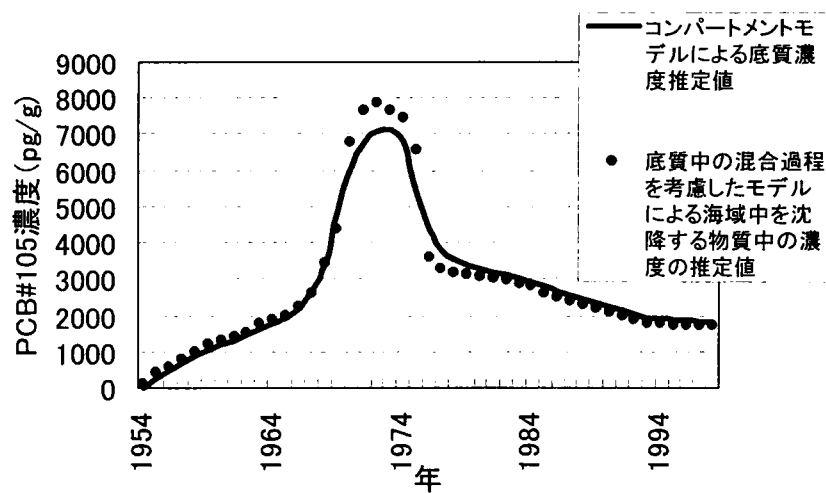


図 附録 9 上記排出量を入力した際の海水中を沈降する物質の濃度の再現状況

## ②PCB#77 に関する大気環境への排出量の推定

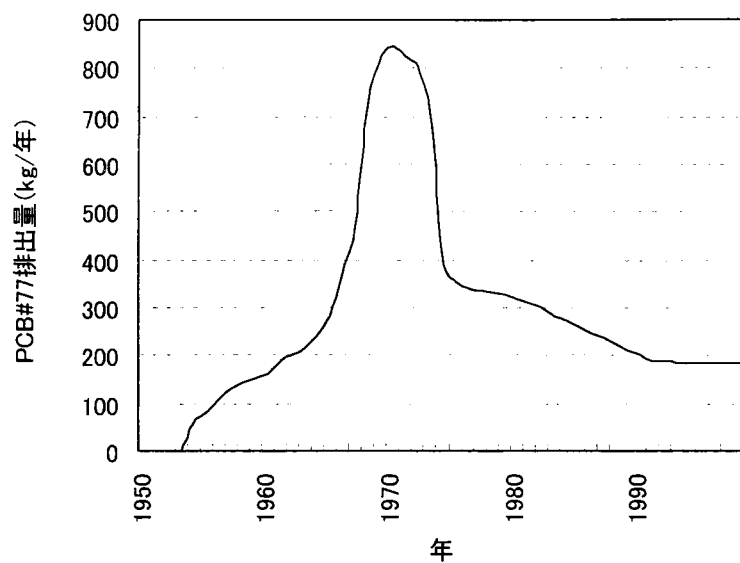


図 附録 10 大気環境への排出量推定値

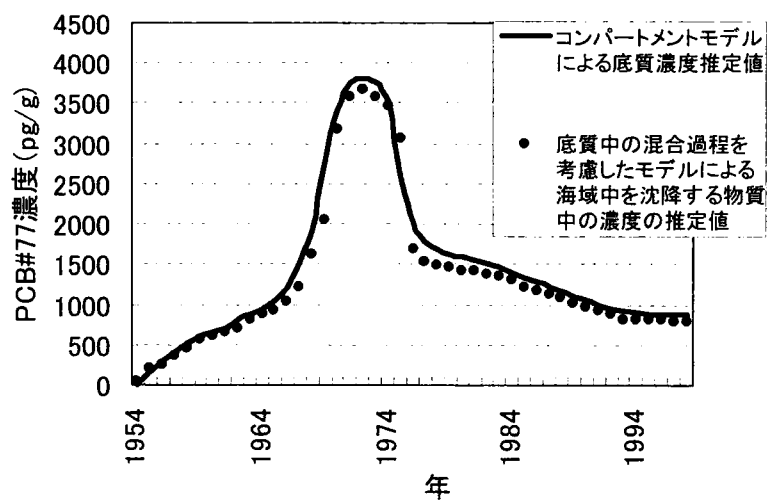


図 附録 11 上記排出量を入力した際の海水中を沈降する物質の濃度の再現状況

附録10 東京湾魚介類中のダイオキシン類濃度(第6章関連)

表 附録 11 東京湾の魚類中のダイオキシン類濃度 (平成 10 年度環境庁調査) その 1

採取地点	名称	PCDD/Fs (pg- TEQ/g)	Co-PCB(pg- TEQ/g)	ダイオキ シン類合 計(pg- TEQ/g)	ダイオキシン 類に占める Co-PCBの割 合 (%)
千葉県 東京湾 4	アカカマス	0.4	3.9	4.3	91
千葉県 東京湾 4	コノシロ	0.74	1.4	2.1	67
千葉県 東京湾 4	スズキ	0.3	3.2	3.5	91
千葉県 東京湾 4	マコガレイ	0.27	0.68	0.95	72
千葉県 東京湾 1 1	アカメフグ	0.37	0.33	0.7	47
千葉県 東京湾 1 1	クロダイ	0.53	0.82	1.3	63
千葉県 東京湾 1 1	コノシロ	0.57	1.4	2	70
千葉県 東京湾 1 1	スズキ	0.82	3.3	4.1	80
千葉県 東京湾 1 1	ボラ	0.092	1.6	1.6	100
千葉県 東京湾 1 1	マコガレイ	0.27	0.69	0.97	71
千葉県 東京湾 1 3	カワハギ	0.091	0.23	0.32	72
千葉県 東京湾 1 3	クロダイ	0.47	0.71	1.2	59
千葉県 東京湾 1 3	ゴンズイ	3	2.6	5.6	46
千葉県 東京湾 1 3	シロギス	0.3	0.54	0.85	64
千葉県 東京湾 1 3	マアジ	0.85	1.2	2	60
千葉県 東京湾 1 3	マアナゴ	2.1	5.3	7.3	73
千葉県 東京湾 1 3	マコガレイ	0.24	0.26	0.5	52
千葉県 東京湾 1 4	アカメフグ	0.23	0.2	0.43	47
千葉県 東京湾 1 4	クロダイ	0.6	1.1	1.7	65
千葉県 東京湾 1 4	シロギス	0.48	0.88	1.4	63
千葉県 東京湾 1 4	スズキ	1	5.6	6.6	85
千葉県 東京湾 1 4	マアジ	0.73	1.1	1.9	58
千葉県 東京湾 1 4	マアナゴ	0.72	2.7	3.4	79
千葉県 東京湾 2 0	クロマグロ	0.69	0.42	1.1	38
千葉県 東京湾 2 0	シロギス	0.058	0.041	0.1	41
千葉県 東京湾 2 0	スズキ	1.3	6.4	7.7	83
千葉県 東京湾 2 0	タチウオ	2.4	0.23	2.7	9
千葉県 東京湾 2 0	マアジ	0.48	0.82	1.3	63
千葉県 東京湾 2 0	マコガレイ	0.21	0.29	0.51	57
千葉県 東京湾 2 8	アカカマス	0.68	1.8	2.5	72
千葉県 東京湾 2 8	カタクチイワシ	0.41	1.1	1.5	73
千葉県 東京湾 2 8	カワハギ	0.043	0.075	0.12	63
千葉県 東京湾 2 8	クロダイ	2	2.4	4.5	53
千葉県 東京湾 2 8	スズキ	2.5	9.3	12	78
千葉県 東京湾 2 8	タチウオ	2.6	8.2	11	75
千葉県 東京湾 2 8	ブリ	1.2	2.6	3.8	68
千葉県 東京湾 2 8	マアジ	0.79	0.92	1.7	54
千葉県 東京湾 2 8	マサバ	0.61	1.3	1.9	68
千葉県 東京湾 2 8	メジナ	0.21	0.69	0.9	77

表 附録 11 東京湾の魚類中のダイオキシン類濃度（平成 10 年度環境庁調査）その 2

採取地点	名称	PCDD/Fs (pg- TEQ/g)	Co-PCB(pg- TEQ/g)	ダイオキ シン類合 計(pg- TEQ/g)	ダイオキシン 類に占める Co-PCBの割 合 (%)
東京都	中央防波堤内側	スズキ	2.4	12	86
東京都	中央防波堤内側	マアナゴ	0.62	3.1	82
東京都	東京湾荒川河口	スズキ	0.42	3.4	87
東京都	東京湾荒川河口	マアナゴ	0.67	3.4	83
東京都	東京湾浦安市南	アカニシ	0.059	0.27	82
東京都	東京湾浦安市南	スズキ	1.7	14	93
東京都	東京湾灯標東側	シログチ	0.33	4.4	94
東京都	東京湾灯標東側	スズキ	0.42	3.6	90
東京都	東京湾灯標東側	マアナゴ	4.4	21	84
東京都	東京湾灯標東側	マゴチ	1.1	13	93
東京都	東京湾灯標東側	マハゼ	2	8.9	81
東京都	東京湾大田区城南島南	スズキ	0.89	6.5	88
東京都	東京湾大田区城南島南	マアナゴ	0.64	4.5	87
東京都	東京湾羽田空港東側	スズキ	0.46	3.3	89
東京都	東京湾羽田空港東側	マアナゴ	0.56	3.9	89
東京都	東京湾羽田空港東側	マハゼ	2.5	7.7	77
東京都	東京湾灯標際	イシガレイ	0.93	3.2	76
東京都	東京湾灯標際	スズキ	1	9	90
東京都	東京湾多摩川河口	アカカマス	1.9	9.1	83
東京都	東京湾多摩川河口	アカニシ	0.058	0.31	86
東京都	東京湾多摩川河口	ウグイ	2.9	13	81
東京都	東京湾多摩川河口	コトヒキ	3.8	23	85
東京都	東京湾多摩川河口	シロギス	1.1	6.3	85
東京都	東京湾多摩川河口	スズキ	0.25	2.9	91
東京都	東京湾多摩川河口	マアナゴ	4.4	29	88
東京都	東京湾多摩川河口	マハゼ	2.7	7.8	78
東京都	東京湾多摩川河口沖	サッパ	2.4	11	79
東京都	東京湾多摩川河口沖	マアナゴ	0.75	3.4	83
東京都	東京湾多摩川河口沖	マハゼ	2.6	9	75
神奈川県	東京湾（17）	ゴマサバ	0.8	2.3	74
神奈川県	東京湾（13）	アカカマス	0.81	2.4	75
神奈川県	東京湾（13）	イボダイ	0.48	1.2	71
神奈川県	東京湾（13）	カワハギ	0.17	0.35	67
神奈川県	東京湾（13）	シログチ	0.13	1.4	88
神奈川県	東京湾（13）	スズキ	0.98	5.1	84
神奈川県	東京湾（13）	ムロアジ属	1.3	2.5	64
神奈川県	東京湾（13）	メバル	0.86	1.6	64
平均			1.1	4.4	74

附録11 St-D 地点における底質鉛直方向の異性体毎コプラナー PCB 濃度分布(第6章関連)

表 附録12 St-D 地点における底質鉛直方向の異性体毎コプラナー PCB 濃度分布 (単位: pg/g)

深度(cm)	IUPACK#	#77	#81	#126	#169	#105	#114	#118	#123	#156	#157	#167	#189	合計
1		700	26	38	11	1400	54	3000	42	330	76	150	25	5900
3		720	28	53	92	1700	73	4600	64	300	85	150	36	7900
5		1100	41	51	19	2300	96	6200	68	580	130	240	44	11000
7		1000	42	50	19	2100	83	5500	57	500	130	220	35	9700
9		1000	41	82	98	2800	86	7100	67	600	110	230	38	12000
11		1300	56	100	100	3500	140	8000	84	470	74	220	44	14000
13		1400	45	86	90	3200	110	8400	80	550	84	210	48	14000
15		1800	52	53	27	3500	120	9100	73	710	80	380	57	16000
17		2500	97	64	33	4800	360	12000	96	930	210	330	69	21000
19		2300	110	110	250	6300	430	15000	180	950	280	510	69	26000
21		2400	64	82	87	6000	270	13000	170	980	260	500	76	24000
23		1600	49	65	95	4300	290	11000	130	720	200	440	72	19000
25		1300	31	50	65	3400	200	8500	110	610	130	300	46	15000
27		1100	29	40	57	2800	140	6400	94	470	97	210	34	11000
29		920	19	33	31	1900	98	4800	58	370	100	160	24	8500
31		580	13	23	28	1100	62	3400	43	230	48	100	18	5600
33		450	10	19	21	850	50	2500	36	190	39	78	14	4300
35		330	6	15	14	550	30	2000	24	140	30	65	12	3200
37		300	5	9	11	400	21	1500	16	90	17	48	9	2400
39		290	4	10	10	450	19	1500	19	85	24	44	8	2500

附録12 全国ダイオキシン類の一日摂取量(第6章関連)

表 附録13 平成15年度トータルダイエツト(1～14群)からのダイオキシン類  
一日摂取量(厚生労働省調査)

品群	平均摂取量	標準偏差	比率(%)
1群(米)	0.00	0.00	0.00
2群(雑穀・芋)	0.07	0.06	0.10
3群(砂糖・菓子)	0.11	0.03	0.16
4群(油脂)	0.08	0.03	0.11
5群(豆・豆加工品)	0.00	0.01	0.01
6群(果実)	0.00	0.00	0.00
7群(有色野菜)	0.09	0.07	0.13
8群(野菜・海草)	0.06	0.06	0.09
9群(嗜好品)	0.01	0.02	0.02
10群(魚介)	57.36	24.59	86.25
11群(肉・卵)	7.03	6.31	10.58
12群(乳・乳製品)	1.61	2.42	2.42
13群(加工食品)	0.09	0.06	0.13
14群(飲料水)	0.00	0.00	0.00
総摂取量(pg-TEQ/日)	66.51	29.49	100.00
体重1キ口あたりの摂取 量(pg-TEQ/(体重kg・日))	1.33	0.59	

## 発表論文一覧

堆積物コア中の  $^{137}\text{Cs}$  濃度分布のモデル化に関する研究

2002 年 10 月発行 土木学会海岸工学論文集 第 49 巻 966 ～ 970 頁に掲載

堆積物コア中のダイオキシン，フラン，Co-PCB 等の濃度分布のモデル化に関する研究

2004 年 10 月発行 土木学会海岸工学論文集 第 51 巻 971 ～ 975 頁に掲載

底質コアサンプル分析結果に基づいた東京湾流域における Co-PCB の排出量の推計に関する研究

2006 年 8 月発行 水環境学会誌 第 29 巻 469 ～ 476 頁に掲載

底質中 Co-PCB 濃度の経年変化に基づいたダイオキシン類摂取量変化の推定

2006 年 8 月発行 水環境学会誌 第 29 巻 477 ～ 482 頁に掲載



## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究着手の段階から、貴重な時間をさいていただき、終始一貫して懇切で適切かつ親身なご指導、ご鞭撻を賜りました京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻教授 武田 信生博士には心から感謝いたします。京都大学の学生時代から現在に至るまで、数え切れないほご助言をいただき、お世話になりました。あらためて深甚なる感謝の意を表します。

京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻教授 内山 巖雄博士、京都大学環境保全センター教授兼京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻教授 酒井 伸一博士には、本論文の審査をしていただき、適切なお助言とご指導を賜りました。深く感謝いたします。

慶應義塾大学大学院政策・メディア研究科教授兼グローバルセキュリティー研究所教授 渡辺 正孝博士には、海域における化学物質の挙動の研究を遂行するにあたり直接的にご指導いただきました。有益な示唆とご指導を賜り心より感謝申し上げます。

京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻教授 松岡 譲博士、京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター教授兼京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻教授 田中 宏明博士には、特段のご指導とご援助をいただき、感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、国立環境研究所水圏環境研究領域 土井 妙子博士には、東京湾底質中の  $\text{Cs}^{137}$  に関するデータのご提供をいただくなどご協力をいただきました。また、トロント大学 Frank Wania 博士には、CoZMo-POP モデルの利用許可をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

立命館大学経済学部教授 島田 幸司博士には、博士論文をまとめるための助言等をいただいたことに対し謝意を表します。

本論文の作成には、筆者が席を置いた環境省、厚生労働省、千葉市環境局の関係者に負うところが大であり、暖かくご支援をいただきました関係各位に感謝いたします。

この他にも多くの方々のご尽力、ご指導をいただき本論文をまとめることができました。ここであらためて感謝する次第です。最後に、いつも暖かく支援し、また、本論文の校正等についても協力してくれた、妻・幸恵をはじめ家族に深く感謝いたします。